

# **A nagyenergiájú nehézion besugárzás hatása vastartalmú párologtatott multirétegekben, elektrokémiai úton előállított bevonatokban, valamint Bi- 2223 típusú szupravezetőkben**

Stichleutner Sándor

Doktori értekezés

ELTE TTK Fizika Doktori Iskola

Iskolavezető: Dr. Horváth Zsolt, az MTA rendes tagja

Anyagtudomány és szilárdtestfizika program

Programvezető: Dr. Lendvai János, az MTA doktora

Témavezetők:

Dr. Kuzmann Ernő, az MTA doktora

Dr. Havancsák Károly, PhD

ELTE TTK Kémiai Intézet

Budapest, 2009.

## Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	4
2. A nagyenergiájú nehézion besugárzás hatása szilárd testekre	5
2.1. A nagyenergiájú nehézion besugárzás és a szilárd testek között fellépő elsődleges kölcsönhatások	5
2.2. A termikus spike	8
3. A metastabilis Fe-Ni-Cr ötvözetek előállítása és jellemzése	18
3.1 A metastabilis Fe-Ni-Cr ötvözetek előállítási módszerei	18
3.2. A metastabilis Fe-Ni-Cr ötvözetek jellemzése	19
3.2.1. Az elektrokémiai leválasztással előállított ötvözetek	19
3.2.2. A párologtatással előállított ötvözetek	23
4. Az amorf Fe előállítása és jellemzése	29
4.1. Az amorf Fe előállítása	29
4.2. Az amorf Fe jellemzése	30
5. A metastabilis Sn-Co-Fe ötvözetek előállítása és jellemzése	34
5.1. A metastabilis Sn-Co-Fe ötvözetek előállítása	34
5.2. A metastabilis Sn-Co-Fe ötvözetek jellemzése	35
6. A Bi-2223 típusú magashőmérsékleti szupravezetők előállítása és jellemzése	39
6.1. A Bi-2223 típusú magashőmérsékleti szupravezetők előállítása	39
6.2. A Bi-2223 típusú magashőmérsékleti szupravezetők jellemzése	39
7. Kérdésfelvetés	45
8. Kísérleti eljárások	46
8.1. Mintaelőállítás	46
8.1.1. Párologtatott Fe-Ni-Cr multirétegek	46
8.1.2. Elektrokémiai úton előállított Fe-Ni-Cr bevonatok	46
8.1.3. Elektrokémiai úton előállított Fe bevonatok	48
8.1.4. Elektrokémiai úton előállított Sn-Co-Fe bevonatok	48
8.1.5. Bi-2223 típusú magashőmérsékleti szupravezetők	49
8.2. A nagyenergiájú nehézion besugárzás	49
8.3. Vizsgálati módszerek	51

8.3.1. A Mössbauer-spektroszkópia	51
8.3.2. A röntgendiffrakció	58
8.3.3. Egyéb vizsgálati módszerek	59
9. Kísérleti eredmények és értékelésük	60
9.1. A nagyenergiájú nehézion besugárzás hatása Fe-Ni-Cr multirétegekben és elektrokémiai úton előállított bevonatokban	60
9.1.1. Párolgatott Fe-Ni-Cr multirétegek	60
9.1.2. Elektrokémiai úton előállított Fe-Ni-Cr bevonatok	70
9.2. A nagyenergiájú nehézion besugárzás hatása elektrokémiai úton előállított Fe bevonatokban	77
9.3. A nagyenergiájú nehézion besugárzás hatása elektrokémiai úton előállított Sn-Co-Fe bevonatokban	87
9.4. A nagyenergiájú nehézion besugárzás hatása Bi-2223 típusú magashőmérsékleti szupravezetőkben	96
10. A kísérleti eredmények együttes értékelése	103
11. Eredmények összefoglalása	107
12. Köszönetnyilvánítás	109
13. Irodalomjegyzék	110

## 1. Bevezetés

Napjainkban a különleges elektromos, mágneses és mechanikai tulajdonságokkal rendelkező anyagok mind a tudományos, mind a technológiai érdeklődés középpontjában állnak. Az ilyen anyagok nagy része termodinamikailag nincs egyensúlyi állapotban, és többségükben új, metastabilis fázisok előfordulása a jellemző. Előállításukra számos nemegyensúlyi állapotra vezető technikát (párologtatás, gyorsítás, elektrokémiai leválasztás stb) alkalmaznak, illetve létre lehet hozni ilyen anyagokat ionimplantációval is. A kis (10-100 keV) energiájú nehézion besugárzás (ionimplantáció) elterjedten alkalmazott módszer az elektronikai iparban is kívánt tulajdonságú, esetenként amorf szerkezetű felületek kialakítására, illetve a felületek tulajdonságainak – technológia szempontjából történő – javítására. A nagyenergiájú (100-1000 MeV) nehézionokkal történő besugárzás hatására bekövetkező változásokról ugyanakkor számottevően kisebb ismeretanyaggal rendelkezünk.

Annak érdekében, hogy mélyebben megismerhessük azokat a folyamatokat és hatásokat, amelyek a nagyenergiájú nehézion besugárzás hatására lépnek fel a metastabilis fázisokat tartalmazó vékonyrétegekben, valamint a magashőmérsékleti szupravezetőkben, a nagyenergiájú nehézion besugárzás hatását tanulmányoztuk vastartalmú vákuumpárologtatott multirétegekben és elektrokémiai úton előállított bevonatokban, valamint Bi-2223 típusú szupravezetőkben.

Az analitikai vizsgálatok során kulcsszerepet töltött be a Mössbauer-spektroszkópia módszere, melynek segítségével – az atommag és az elektronok közötti hiperfinom kölcsönhatások detektálásával – érzékenyen követhető a Mössbauer-aktív atomok mikrokörnyezetének a nagyenergiájú nehézion besugárzás hatására bekövetkező megváltozása.

Az értekezésben a munka előzményeit taglaló irodalmi áttekintést a 2.-6. fejezetek, a kísérleti eljárásokat a 8. fejezet, az eredményeket és diszkusziójukat a 9. és 10. fejezetek tartalmazzák.

## 2. A nagyenergiájú nehézion besugárzás hatása szilárd testekre

### 2.1. A nagyenergiájú nehézion besugárzás és a szilárd testek között fellépő elsődleges kölcsönhatások

A szilárd testekben a nagyenergiájú nehézion besugárzás által előidézett makroszkopikus változások a sugárzás és az anyag atomjai között fellépő háromféle elemi kölcsönhatásból eredhetnek: rugalmas ütközések, elektronok gerjesztése és magreakciók. Amikor egy  $E$  energiával rendelkező részecske  $dx$  távolságot tesz meg az anyagban, akkor a fent említett kölcsönhatások révén a megtett útvonalon a részecske  $dE$  energiát veszít. Ennek megfelelően, a részecskére az anyag által gyakorolt teljes fékező erőt az alábbi kifejezéssel adhatjuk meg [Schil-1, Was-1]

$$-\frac{dE}{dx} = \left(-\frac{dE}{dx}\right)_n + \left(-\frac{dE}{dx}\right)_e + \left(-\frac{dE}{dx}\right)_r. \quad (2.1)$$

Itt az első tag a céltárgy atomjai és az ionok közötti rugalmas ütközések hatására fellépő  $S_n$  magfékezési erőt jellemzi (az  $n$  index az angol nuclear szóból ered). A magfékezés a kisenergiájú tartományban, a  $\text{keV u}^{-1}$  energiával rendelkező ionokkal történő besugárzásoknál a domináns kölcsönhatás. A magfékezési erő a következő képlettel adható meg [Sei-1]

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_n = n_0 \int_0^{T_m} T \frac{d\sigma(T)}{dT} dT, \quad (2.2)$$

ahol  $n_0$  a céltárgy atomsűrűsége,  $T$  az ion által az atomnak átadott energia,  $T_m$  az atomnak átadható maximális energia,  $d\sigma/dT$  a szórás differenciális hatáskeresztmetszete. Ha az ütközés során átadott energia meghaladja az atom rácsbeli helyéből való eltávolítására szükséges  $T_d \approx 25 \text{ eV}$  küszöbenergiát, akkor az atom elhagyja az eredeti helyét egy Frenkel-hibát hozva létre. Ha az átadott energia elegendően nagy, akkor az első kilökött atom további ütközések során ismét kelthet rácshibákat. A kilökött atomok újabb és újabb

hibákat keltenek mindaddig, amíg energiájuk a küszöbérték alá nem csökken, hibakaszádokat hozva létre, amiknek a hatására különféle változások léphetnek fel az anyag szerkezetében és tulajdonságaiban [Schil-1, Was-1].

A (2.1) képlet második tagja a bombázó részecskék és az anyagban lévő elektronok (innen az  $e$  index) közötti ütközések hatására lép fel. Az  $S_e$  elektronfékezési erő a nagyenergiájú tartományban, a MeV  $u^{-1}$  energiával rendelkező ionokkal történő besugárzásoknál a domináns kölcsönhatás, és hozzávetőlegesen az energia négyzetgyökével arányosan nő, míg a magfékezési erő, egy (a besugárzó részecskék és a céltárgy természetétől függő) maximum elérése után – a keV  $u^{-1}$  tartományban – folyamatosan csökken (2.1. ábra). Az elektronfékezési erőt a kis sebességek tartományában ( $v < v_0 Z_I^{2/3}$ , ahol  $v$  az ion sebessége,  $Z_I$  az ion rendszáma,  $v_0 = 2\pi e^2/h$ ,  $h$  a Planck-állandó) a Lindhard, Scharff és Schiott által kidolgozott elmélet adja [Lin-1]

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_e = \xi_e 8\pi e^2 n_0 a_0 \frac{Z_1^{1/3} Z_2}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/2}} \frac{v}{v_0}, \quad (2.3)$$

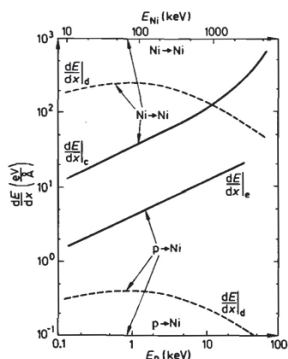
ahol  $\xi_e \sim Z_I^{1/6}$ ,  $a_0$  a Bohr-sugár. A nagy sebességek tartományában ( $v \gg v_0 Z_I$ ) az elektronfékezés kifejezését a Bethe-képlettel lehet megadni [Bet-1]

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_e = \frac{4\pi n_0 Z_1^2 Z_2 e^4}{m_e v^2} \ln\left(\frac{2m_e v^2}{I}\right), \quad (2.4)$$

ahol  $m_e$  az elektron tömege,  $I$  az átlagos ionizációs energia. Az elektronfékezés tartományában az anyag szerkezetében és tulajdonságaiban a sugárzás hatására végbemenő változások két mechanizmusból, az elektronok gerjesztéséből illetve az atomok ionizációjából adódhatnak.

Az elektronok gerjesztése nagymennyiségű hő kiválásához vezethet meglehetősen kis térfogatban, ami a kristályrács nagymértékű felmelegedését, sőt olvadását is eredményezheti, úgynevezett termikus spike-okat hozva létre [Sei-1]. Ez a folyamat leginkább fémeknél fordul elő, ahol a jó hővezetés miatt a spike-ok rendkívül gyorsan lehűlnek, ami nagy mennyiségű rácshiba kialakulásához vagy az anyag amorfizációjához

is vezethet. Időskálán figyelve az eseményeket, egy ilyen termikus spike kialakulásának a folyamata a következőképpen megy végbe. Az ion és az útjába kerülő elektronok ütközése az elektron alrendszer gyors felmelegedéséhez vezet. Az ion ilyen módon történő lassulása során az energiája egy részét az elektrongáznak adja át  $10^{-17}$  s alatt, létrehozva egy termodinamikai egyensúlyából kibillent övezetet forró elektronokkal és hideg ráccsal. A gerjesztett elektronok  $10^{-15}$  s alatt elektron-elektron kölcsönhatások révén termodinamikai egyensúlyba kerülnek egymással, és elektron-fonon kölcsönhatások révén  $10^{-13}$  s alatt adják át a többlet energiájukat a rácsnak, ami a rács nagymértékű felmelegedéséhez vezet. Így az anyag hőmérséklete az ion útja mentén lényegesen meghaladhatja az olvadási hőmérsékletet, ami egy néhány nanométer átmérőjű felolvadt anyagot tartalmazó hengert, látens nyomot eredményez, amelyben az olvadék  $10^{-11}$  s másodperc alatt szilárdul meg, ami közel  $10^{14}$  K s<sup>-1</sup> nagyságrendű hűlési sebességnek felel meg [Tou-1, Tou-2].



**2.1. ábra.** A magfűkezési és elektronfűkezési erők függése a besugárzó részecskék energiájától protonok és Ni ionok esetében [Schil-1].

A másik mechanizmus – az atomok ionizációja – főképp a szigetelőkre jellemző. Ilyenkor a pozitív töltésű ionizált atomok közötti taszítás nagymértékben megnő, ami úgynevezett Coulomb-robbanáshoz [Fle-1] vezethet. Ez a termikus spike-hoz hasonlóan

erőteljes atomi mozgásokat és ebből kifolyólag tetemes mennyiségű rácshibát eredményezhet.

A (2.1) képletben szereplő harmadik tag a besugárzó részecskék és az anyag atommagjai között fellépő rugalmatlan ütközéseket tükrözi, amelyek, többek között, a magreakciókkal és fékezési sugárzással kapcsolatosak (az  $r$  index az angol radiation szóból adódik). Ez a típusú kölcsönhatás számottevően csak egy bizonyos küszöbenergia felett fordul elő, amely függ a besugárzó részecskék, valamint az anyag természetétől [Schil-1].

Egy adott energiájú ionbesugárzás esetében adott anyagban a mag-, valamint az elektronfékezési erőket a SRIM-2008 programmal [Zie-1] lehet megbecsülni. A program a számításokat a (2.2)-(2.4) képletek alapján végzi. Az általunk fémeken (a MeV  $u^{-1}$  tartományba eső energiájú) nehézionokkal végzett besugárzások esetében, amint azt a számítások is mutatják, az ionok főleg elektronfékezés révén adják át energiájukat a céltárgy atomjainak. Mivel fémekről van szó, az anyagban fellépő szerkezeti változások főként a termikus spike mechanizmus révén jönnek létre. Ezért a következő alfejezetben bővebb ismertetésre kerül ez a mechanizmus.

## 2.2. A termikus spike

A termikus spike elméleti leírását elsőként Seitz és Koehler [Sei-1] adták meg. Az általuk használt definíció szerint a besugárzó ionok által leadott energia az anyagban az ionok vagy az általuk kilökött atomok útvonala mentén, egy kis térfogatban válik ki és erőteljes rácsrezgések formájában jelenik meg, amelyek hatására a lokális hőmérséklet olyan magas értéket is elérhet, amely felett az ebben a kis térfogatban lévő atomok maradandó átrendeződése is végbemehet. Ezenkívül, a termikus spike két típusát határozták meg: a gömb és a henger alakút. A gömb formájú termikus spike kialakulásakor a kiváló nagymennyiségű energia eredetileg egy gömb alakú kis térrészre összpontosul. Ez például egy rácsatom is lehet, amely a kapott energia mennyiségétől függően el is hagyhatja a rácsban elfoglalt helyét és akár több elemi cellányi távolságra is elvándorolhat, úgynevezett elmozdulás spike-kot hozva létre. Az ilyen típusú termikus spike főleg a kisenergiájú besugárzásoknál alakul ki, ahol a magfékezés a domináns



kölcsönhatás a céltárgy atomjai és a besugárzó részecskék között. A gömb alakú termikus spike-nak több fajtája is ismert [Bol-1]. A lokális termikus spike a besugárzó ionok útvonalától távol, a kilökött atomok által kiváltott ütközési kaszkádok körül keletkezik. Az ütközési kaszkádok végén, amikor a kilökött atomok energiája már nem elegendő ahhoz, hogy tovább vándoroljanak az anyagban, „end of range” spike alakul ki. Nehézionok esetében az ütközési kaszkádok száma lényegesen megnőhet, ami a lokális termikus spike-ok átfedését eredményezheti, globális termikus spike-okat hozva ezzel létre, amelyek így az ionok útvonala mentén henger vagy ellipszoid formájú területeken alakulnak ki.

A magfékezés tartományában keletkező globális spike mellett a henger alakú termikus spike egy másik típusa az elektronfékezés tartományában alakul ki a besugárzó ionok és a céltárgy elektronjai között kialakuló kölcsönhatás révén. E két henger alakú termikus spike lényegesen különbözik egymástól, hiszen míg az előbbi kialakulásában a besugárzó ionok és a céltárgy atomjai közötti rugalmas ütközések játsszák a fő szerepet, addig az utóbbiban az ionok által gerjesztett állapotba hozott elektronok és az atomok között fellépő elektron-fonon kölcsönhatás a meghatározó. Mint említettem korábban, az általunk vizsgált anyagokban tapasztalható változásokért főként ez utóbbi mechanizmus a felelős, ezért a továbbiakban termikus spike alatt az elektronfékezés tartományában kialakuló spike-ot kell érteni.

A termikus spike lefolyási ideje  $10^{-11}$  s nagyságrendjében van [Tou-1, Tou-2], ami azt sugallja, hogy a termikus spike lefolyása alatt végbemenő folyamatokra csak az általuk az anyag szerkezetében kiváltott változások alapján lehet következtetni. Ezért a termikus spike-ok tanulmányozásának egyik leghatékonyabb módszere a számítógépes molekuladinamikai szimuláció. Az első ilyen számításokról szóló közlemények az 1960-as években jelentek meg, de az akkori számítógépek mai szemmel nézve szerény teljesítménye miatt ezek a szimulációk főleg csak a magfékezés tartományában fellépő rugalmas ütközések szimulációjára korlátozódtak. Így, például, Gibson és munkatársai [Gib-1] 500 és 1000 atomból álló Cu mikrokristályok besugárzására végeztek olyan számításokat, melyekben az elsődlegesen kilökött atomok maximális energiája 400 eV volt. A modell alapján, többek között, meg lehetett becsülni a Frenkel-hibák kialakulásához szükséges küszöbenergiát különböző kristálytani irányokra, és szimulálni

lehetett a kilökött atomok mozgását. Erginsoy és munkatársai [Erg-1, Erg-2] hasonló méretű Fe mikrokristályokra végeztek ilyen számításokat. A számítástechnika fejlődésével lehetőség nyílt egyre bonyolultabb folyamatok, így a termikus spike-ok szimulációjára is [Alm-1, Moo-1, Bend-1, Mark-1, Mark-2]. De mielőtt erről szó esne, röviden bemutatom az ilyen számítások alapjául szolgáló termikus spike modellt.

Az elektronfűtés tartományában kialakuló termikus spike-okban, az elektron-elektron, valamint az elektron-fonon kölcsönhatások révén történő hőátadás folyamatának a modellezésére irányuló kutatások egyik alapkövének talán Toulemonde és munkatársainak a munkái [Tou-1, Tou-2] tekinthetők. Az általuk felhasznált modell szerint a nagyenergiájú nehézion besugárzás – a rács hőmérsékletének a nagymértékű megnövelése révén – fázisátalakulásokat indukálhat az anyagban, ami egy két lépésből álló folyamat: 1. az ionok által leadott energia az elektron alrendszer gerjesztésére fordítódik, amely az elektron-elektron kölcsönhatások révén termodinamikai egyensúlyba kerül; 2. az egymással termodinamikai egyensúlyban lévő elektronok az energiafeleslegüket az elektron-fonon kölcsönhatások révén a rácsnak adják át. Mivel az elektron és fonon alrendszerek nincsenek termodinamikai egyensúlyban egymással, a hőmérséklet változását időben és térben két csatolt nemlineáris differenciálegyenlettel lehet megadni [Che-1]

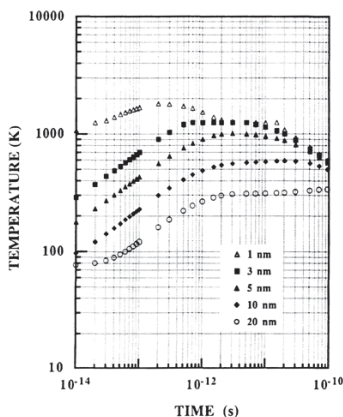
$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r K_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial r} \right] - g(T_e - T_f) + A(r, t, v), \quad (2.5)$$

$$C_f(T_f) \frac{\partial T_f}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r K_f(T_f) \frac{\partial T_f}{\partial r} \right] - g(T_e - T_f), \quad (2.6)$$

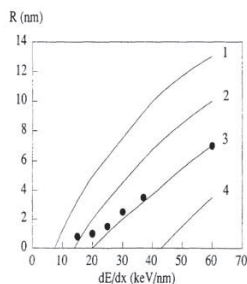
ahol  $T_{(e,f)}$ ,  $C_{(e,f)}$  és  $K_{(e,f)}$  az elektron illetve a fonon alrendszerekre vonatkozó hőmérséklet, fajhő és hővezetés,  $g$  az elektron-fonon csatolási tényező,  $A(r, t, v)$  az ionoktól az elektron alrendszernek átadott energia, amely csökken az ionok  $v$  sebességével,  $r$  az ionok útvonalától mért sugár henger alakú geometriában. Az egyenleteket numerikusan oldották meg és fő paraméterként az elektronok rugalmatlan szórási szabad úthosszát választották. Az utóbbi függ az elektron-fonon csatolási tényezőtől  $\lambda \sim D_e(T_e) C_e T_e / g$ , ahol  $D_e$  az

elektronok diffúziójára vonatkoztatott együttható [Ash-1]. A számolások alapján meg lehetett becsülni a termikus spike-ban elért maximális hőmérséklet értékeit, és azok alapján megjósolni az ionok útja mentén keletkező – az anyag olvadásából és amorfizálódásából adódó – látns nyomok sugarát [Fur-1, Mef-1, Mef-2, Mef-3, Mef-4, Tou-3, Tou-4].

A modellt először amorf anyagok esetében próbálták alkalmazni, mivel a termikus spike-ok által kiváltott legnagyobb effektusok főként ezekben az anyagokban várhatók, hiszen az amorfokban a kristályos anyagokhoz képest sokkal kisebb az elektronok szabad úthossza, vagyis jóval erősebb az elektron-fonon csatolás, emellett ezeknek az anyagoknak sokkal alacsonyabb az olvadási hőmérséklete is.



**2.2. ábra.** A hőmérséklet függése az időtől a termikus spike belsejében, különböző távolságokra az ionok útvonalától, amorf  $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$  mintában [Tou-1].



**2.3. ábra.** A látns nyomok sugarának függése az elektronfégezési erőtl, különböző  $\lambda = 7$  nm (1), 14 nm (2), 19 nm (3) és 25 nm (4) értékekre, amorf  $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$  mintában [Tou-1].

A modell alapján amorf  $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$  mintára végzett számítások eredményei a 2.2-2.3. ábrákon láthatók. A 2.2. ábrán a termikus spike-ban elért hőmérséklet függése látható az időtől, különböző távolságokra a besugárzó ionok útvonalától. A számításokban a következő két rögzített paraméter szerepelt:  $S_e = 30 \text{ keV nm}^{-1}$ , valamint a  $\lambda = 19 \text{ nm}$ . Az

ábrából jól látszik, hogy a termikus spike belsejében a hőmérséklet értéke a több ezer fokot is meghaladhatja, ami az anyag megolvadásához vezethet. A 2.3. ábra a látens nyomok sugarának függését mutatja az elektronfűzési erőtől. A számításokat a hőmérséklet-eloszlás alapján végezték el különböző  $\lambda$  értékekre. A számítások jó összhangban vannak a kísérleti eredményekkel (a pontok a 3-as görbe mentén), amelyeket különböző nehézionokra kaptak a GeV ionenergiák tartományában, 80 K hőmérsékleten végzett besugárzásokra. Az ábrán bemutatott eredményekből két fontos következtetés vonható le. Az egyik: minél kisebb a  $\lambda$  paraméter, vagyis az elektronok szabad úthosszának az értéke, annál nagyobb sugarú látens nyomok keletkeznek adott  $S_e$  elektronfűzési erőnél. A másik: a látens nyomok kialakulása adott anyagban csak az elektronfűzési erő egy  $S_{et}$  küszöbértéke felett lehetséges. Az amorf  $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$  mintára kapott küszöbérték  $S_{et} = 13 \text{ keV nm}^{-1}$  [Aud-1]. Ami a termikus spike-ban megolvadt anyag folyékony halmazállapotban lévő időtartamát illeti, a modell alapján végzett számítások azt mutatták, hogy  $S_e = 60 \text{ keV nm}^{-1}$  értéknél ez  $\sim 20 \text{ ps}$ , amiből  $\sim 10^{13} \text{ K s}^{-1}$  nagyságrendben lévő hűlési sebesség adódik.

Szenes részletesebben foglalkozott a látens nyomok kialakulásának folyamatával [Sze-1, Sze-2, Sze-3]. Kutatásai azt mutatták, hogy a látens nyomok képződését az  $S_e$  elektronfűzési erő függvényében három szakaszra lehet osztani. Az  $S_e < S_{et}$  tartományban látens nyomok nem alakulnak ki, mivel ilyenkor a termikus spike belsejében a rács hőmérséklete nem éri el a  $T_m$  olvadási pont értékét. A  $2,7S_{et} \geq S_e \geq S_{et}$  tartományban a látens nyomok sugarának a négyzete logaritmikusan függ az elektronfűzési erőtől, míg az  $S_e > 2,7S_{et}$  tartományban lineárisan [Sze-2]

$$R^2 = a^2(0) \ln \left( \frac{S_e}{S_{et}} \right), \quad (2.7)$$

$$R^2 = \frac{a^2(0)S_e}{2,7S_{et}}, \quad (2.8)$$

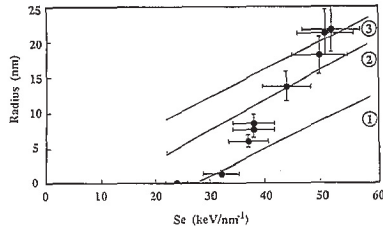
$$S_{et} = \frac{\pi \rho c T_0 a^2(0)}{g}, \quad (2.9)$$

ahol  $\rho$  az anyag sűrűsége,  $c$  az átlagos fajhő,  $T_0 = T_m - T_{lr}$  az olvadási pont és a besugárzás hőmérsékletének különbsége,  $a(0)$  a hőmérséklet-eloszlás szélessége a termikus spike belsejében elért maximum hőmérséklet értéknél, és  $gS_e$  az elektronfűkezési erőnek azt a részét adja, amely a termikus spike kialakulására fordítódik. A (2.7)-(2.9) képletek alapján számolt értékek jó összhangban voltak különféle szigetelők [Sze-4, Sze-5, Sze-6, Sze-7, Sze-8, Sze-9], félvezetők [Sze-10], szupravezetők [Sze-11] illetve polimerek [Sze-12, Sze-13] esetében kapott kísérleti eredményekkel nem csak egyatomos, de klaszterionokkal történő besugárzások esetében is [Sze-14, Sze-15, Sze-16].

Audouard és munkatársai [Aud-2, Aud-3, Aud-4] amorf  $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$  esetében tanulmányozták különböző nagyenergiájú (GeV) nehézionokkal (Ar, Kr, Mo, Xe, U) történő besugárzások révén, alacsony hőmérsékleteken (20 K, 90 K, 223 K), a korábban már különféle fémek amorf anyagoknál tapasztalt makroszkopikus anizotropikus méretváltozásokat [Hou-1, Kla-1, Kla-2]. Ezek az anizotropikus méretváltozások abban nyilvánulnak ki, hogy a minták az ionok útvonálával merőleges irányban megnyúlnak, míg a párhuzamos irányban összehúzódznak [Gar-1, Beny-1]. A jelenséget sikeresen meg lehetett magyarázni a termikus spike modell alapján, nevezetesen, az olvadt anyagot tartalmazó látens nyomokban végbemenő hőtágulás révén [Tri-1, Tri-2, Tri-3, Sze-5].

A látens nyomok kialakulását nemcsak amorf fémüvegekben, hanem kristályos tiszta fémekben is kimutatták [Barb-1, Dun-1]. A termikus spike modellnek a tiszta fémek esetére való egyik első alkalmazása Dufour és munkatársai [Duf-1] nevéhez fűződik, akik Bi mintákat sugároztak be O és U ionokkal a GeV ionenergiák tartományában, 20 K hőmérsékleten. Ezt a fémeket a különleges fizikai tulajdonságai miatt választották, mivel, például, Bi esetében a szabadelektron modell alapján számolt elektron-fonon csatolási tényező  $5,6 \times 10^{12} \text{ J K}^{-1} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  értéke több mint két nagyságrenddel nagyobb olyan más fémekénél, mint a Cu vagy a nemesfémek. A termikus spike-ok által az anyag szerkezetében előidézett változásokat in situ elektromos ellenállásmérésekkel figyelték meg. Az első, egyértelműen a termikus spike-ok hatásának tulajdonítható, változásokat az  $S_{et} = 24 \text{ keV nm}^{-1}$  küszöbérték felett tapasztalták. Az anyag olvadásából keletkezett látens nyomok maximális átmérője 43,8 nm volt, amit az  $S_e = 51 \text{ keV nm}^{-1}$  értéknél kaptak. A kísérleti adatok alapján a Toulemonde modellből

[Tou-1] számolt  $g$  érték Bi esetében  $3 \times 10^{11} \text{ J K}^{-1} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  és  $8 \times 10^{11} \text{ J K}^{-1} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  között van (2.4. ábra), ami összhangban van azokkal a korábbi eredményekkel, amelyek azt mutatták, hogy a szabadelektron modell alapján számolt  $g$  értékek jóval magasabbak a valódi értékeknél [Bro-1].

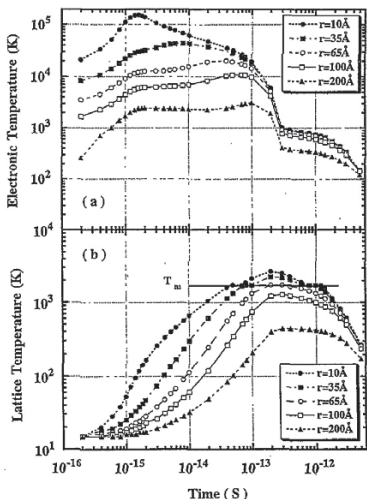


**2.4. ábra.** A látns nyomok sugarának függése az elektronfőkezési erőtől, különböző  $g = 3$  (1), 5 (2), és 8 (3)  $\times 10^{11} \text{ J K}^{-1} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  értékekre, Bi esetében [Duf-1].

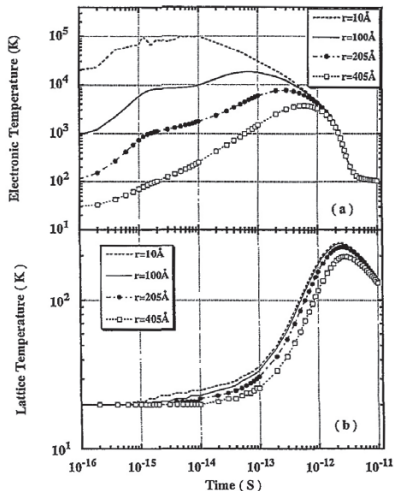
Wang és munkatársai [Wan-1] a termikus spike modell alapján több más fémre megbecsülték a látns nyomok kialakulásához szükséges  $S_{er}$  küszöbértéket. A számított értékek jó összhangban voltak a kísérleti adatokkal. A fémeket két csoportra osztották:  $S_e$ -érzékeny fémekre és  $S_e$ -érzéketlenekre. Az utóbbi csoportba tartozó anyagok olyan fémek, amelyekben nem várható a látns nyomok kialakulása. A 2.5. ábrán látható az  $S_e$ -érzékeny fémek csoportjába tartozó Ni esetében a hőmérséklet változása az idővel a termikus spike belsejében, különböző távolságokra az ionok útvonalától, 15 K hőmérsékleten történő besugárzásnál. Az ionok energiája  $5 \text{ MeV u}^{-1}$ , ami az  $S_e = 73 \text{ keV nm}^{-1}$  értéknek felel meg. A számolásokból jól látható, hogy a rács hőmérséklete bőven meghaladhatja az olvadási pont értékét. Az  $S_e$ -érzéketlen fémek csoportjába tartozó Cu esetében a számítások eredményét a 2.6. ábra mutatja. Látszik, hogy a rács hőmérséklete messze az 1358 K olvadási pont alatt marad. Ebben az esetben az ionok energiája ugyancsak  $5 \text{ MeV u}^{-1}$  volt, amiből az  $S_e = 70 \text{ keV nm}^{-1}$  érték adódik, a besugárzás hőmérséklete 20 K volt.

A fémek osztályozására bevezettek egy  $\eta$  paramétert [Wan-1, Duf-2], amely az ionok által a rácsnak átadott energiasűrűség, valamint az olvadáshoz szükséges energiamennyiség hányadosa. Ha  $\eta > 1,3$ , akkor az anyag  $S_e$ -érzékeny (Cr, Fe, Co, Ni,

Sn); ha  $\eta < 0,7$ , az anyagnak  $S_e$ -érzéketlennek kell lennie (Al, Cu, Ag, Au). A 0,7 és 1,3  $\eta$  értékek tartományába eső fémeket nem tudták egyértelműen egyik csoporthoz sem sorolni.



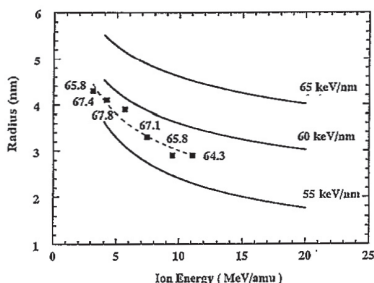
**2.5. ábra.** Az elektrongáz és a rács hőmérsékletének változása az idővel, különböző távolságokra az ionok útvonalától, Ni esetében [Wan-1].  $T_m$  az olvadási pontot jelzi.



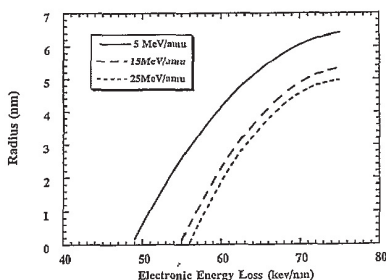
**2.6. ábra.** Az elektrongáz és a rács hőmérsékletének változása az idővel, különböző távolságokra az ionok útvonalától, Cu esetében [Wan-1].

A korábban Fe és  $\text{Ni}_3\text{Fe}$  [Dun-2] esetében kapott kísérleti eredmények figyelembevételével Toulemonde modelljébe [Tou-1] beépítették az úgynevezett ionsebesség effektust, amelyet előzőleg már egyértelműen kimutattak szigetelők esetében [Mef-1]. Az effektus lényege az, hogy minél nagyobb az ionok sebessége annál kevesebb energiát tudnak átadni az anyagnak. Ez azt jelenti, hogy adott ion adott anyagban különböző,  $\text{MeV u}^{-1}$  egységben definiált, ionsebesség értékeknél tudja elérni egy és ugyanazt az  $S_e$  értéket, de a termikus spike-ok hatására fellépő látns nyomok sugarai adott  $S_e$  értéknél nagyobbak a kisebb sebességű ionok esetében [Tou-5]. A 2.7.-2.8. ábrákon láthatók Fe és Ni esetében az ionsebesség effektusra vonatkozó számított és

kísérleti görbék, amikből világosan látszik, hogy a legnagyobb hatást az  $5 \text{ MeV u}^{-1}$  energiával rendelkező ionok fejtik ki.



2.7. ábra. Az ionsebesség effektus Fe esetében [Wan-1].



2.8. ábra. Az ionsebesség effektus Ni esetében [Wan-1].

Az ionsebesség effektus további tanulmányozása Bi esetében,  $4 \text{ MeV u}^{-1}$  energiájú Kr, valamint  $42,9 \text{ MeV u}^{-1}$  energiájú Xe ionok alkalmazásával azt mutatta, hogy a látens nyomok kialakulásához szükséges  $S_{el}$  küszöbérték  $24\text{-}31 \text{ keV nm}^{-1}$  a  $2\text{-}25 \text{ MeV u}^{-1}$  energiájú besugárzásoknál [Wan-2], tehát minél nagyobb az ionok sebessége, annál nagyobb az  $S_{el}$  küszöbérték.

A kristályos anyagokban a nagyenergiájú nehézion besugárzás által kiváltott amorfizációt az elektronfűkezési erő hatására kialakuló termikus spike-oknak tulajdonították, és az ehhez szükséges  $S_{el}$  küszöbérték az  $1\text{-}40 \text{ keV nm}^{-1}$  tartományban található az anyagok típusától függően [Stu-1]. Auger-elektron spektroszkópiai mérésekkel igazolták, hogy a termikus spike belsejében a hőmérséklet jóval meghaladhatja az olvadáshoz szükséges értéket [Car-1, Schiw-1, Schiw-2, Schiw-3, Schiw-4, Schiw-5, Schiw-6, Schiw-7, Schiw-8]. Az amorfizáció mértéke nő a besugárzási dózissal [Aud-5, Ghi-1, Giv-1, Tri-4].

A nagyenergiájú nehézion besugárzásnak a különböző elemeket tartalmazó anyagokban tapasztalt keverő hatását a termikus spike mechanizmus által létrehozott olvadáskban történő diffúzióknak tulajdonították [Bol-2, Bol-3, Wan-3]. A termikus spike kialakulásának egy küszöbértéktől való függése miatt két, különböző elemből álló fázis határfelületén a keverés csak akkor lép fel, ha a besugárzó ionokra ható elektronfűkezési



erő mindkét elem esetében meghaladja a küszöbértéket [Bol-4]. A keverés mértéke hozzávetőlegesen az elektronfékezési erő négyzetével nő [Bol-5]. A nagyenergiájú nehézion besugárzás keverő hatását számos párolgatatott multirétegen mutatták ki: Fe/Cr [Gup-1, Kac-1, Kac-2], Fe/Si [Ass-1, Ava-1, Bau-1, Dhu-1, Gup-2, Lie-1, Mil-1, Sri-1], Fe/Ti [Kum-2], Fe/Al [Che-2], Fe/Au [Che-2, Rum-1], Fe/Ag [Rum-1], Fe/Pt [Kav-1], Ni/Ge [Som-1], Ni/Si [Lie-1, Zha-1], Ni/Ti [Leg-1, Leg-2, Wan-3], Cu/Ge [Kum-1, Kum-3].

A fent említett multirétegek nagy része olyan elemeket tartalmaz, amelyekben a termikus spike modell alapján, tömörszerű anyagokra végzett számolások szerint az alkalmazott besugárzások hatására nem jöhet létre az olvadás. Így, például, Fe vagy Ni esetében több besugárzásnál is az elektronfékezési erő nem haladta meg a termikus spike kialakulásához szükséges  $\sim 40 \text{ keV nm}^{-1}$  [Dam-1, Duf-3] elektronfékezési erő küszöbértéket. Ekkor a megfigyelt keverő hatás azzal magyarázható, hogy vékonyrétegekben megnövekszik az elektronok szóródása a szemcsehatárokról, a minta felületéről, valamint a rétegek közötti határfelületekről, ami lényegesen lecsökkenti az elektronok mozgékonyágát így növelve az elektron-fonon kölcsönhatás erősségét [Gup-3, Gup-4]. Ennek következtében a küszöbérték lényegesen lecsökkenhet a tömörszerű anyagoknál tapasztalt értékekhez képest.

### 3. A metastabilis Fe-Ni-Cr ötvözetek előállítása és jellemzése

#### 3.1. A metastabilis Fe-Ni-Cr ötvözetek előállítási módszerei

A kiváló korróziós és mechanikai tulajdonságokkal rendelkező Fe-Ni-Cr ötvözeteket olyan módszerekkel lehet előállítani, mint az elektrokémiai leválasztás, mechanikai őrlés golyós malommal, valamint vákuumpárolgatás és nagyenergiájú nehézion besugárzás. Ezek közül elsőként elektrokémiai leválasztás segítségével sikerült előállítani jó minőségű Fe-Ni-Cr ötvözeteket [Sha-1, Wat-1, Wat-2].

Az elektrokémiai úton előállított Fe-Ni-Cr ötvözetek egyik jellemző előállítási módszere a 0,2 mm vastagságú réz lemezekre történő leválasztás, az elektrolit folyamatos áramoltatása mellett egy olyan cellában, amelynek a térfogata 250 ml [Kuz-1, Kuz-2, Kuz-3, Kuz-4, Szi-1, Ver-1]. A leválasztás paraméterei, valamint az elektrolit összetétele a 3.1. táblázatban láthatók.

**3.1. táblázat.** Az elektrokémiai úton előállított Fe-Ni-Cr ötvözetek leválasztási paraméterei, valamint az elektrolit összetétele [Ver-1].

Az elektrokémiai leválasztás paraméterei		Az elektrolit összetétele	
Katód potenciál	-1,8 V	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,80 mol l <sup>-1</sup>
Elektrolit hőmérséklet	20 °C	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,20 mol l <sup>-1</sup>
Elektrolit áramlása	100 ml perc <sup>-1</sup>	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,02 mol l <sup>-1</sup>
Anód (40×60 mm)	Grafít	NaCl	0,50 mol l <sup>-1</sup>
Katód (25×25 mm)	Réz	$\text{NH}_4\text{Cl}$	0,50 mol l <sup>-1</sup>
Elektrolit pH	1,8	$\text{H}_3\text{BO}_3$	0,15 mol l <sup>-1</sup>
		$\text{H}_2\text{O}$ (deionizált)	500 g
		Dimetilformamid	500 g

Az elektrolit folyamatos áramoltatása egy 2-3 l térfogatú külső tartályból történik, azzal a céllal, hogy semlegesítsék a Cr(II) ionokat, amelyek a katód felületére rakódnak le és gátolják a jó minőségű ötvözetek kialakulását [Sha-1, Wat-1]. Megfelelő leválasztási körülmények megválasztásával széles összetétel-tartományban lévő ötvözeteket lehet előállítani [Kuz-5, Kuz-6, Kuz-7].

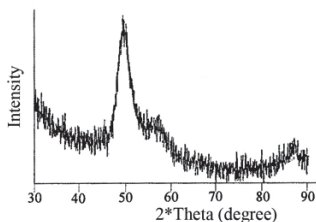
Egy másik előállítási módszer a vákuumpárolgatás, amely abból áll, hogy Cr, Ni és Fe rétegeket párologtatnak egymásra, majd nehézion besugárzás vagy impulzusos lézernyalábbal történő keverés alkalmazásával Fe-Ni-Cr ötvözeteket hoznak létre [Pri-1, Per-1]. A párologtatás  $6 \times 10^{-6}$  Pa nagyságú vákuumban történik 100 nm vastagságú SiO<sub>2</sub> lemezekre. Ahhoz, hogy 50%Fe-25%Ni-25%Cr összetételű ötvözetet állítsanak elő az összetevők párologtatása a következő séma szerint történik: SiO<sub>2</sub>/ Ni(4,6)/ Fe(10)/ Cr(5)/ Ni(4,6)/ Fe(10)/ Cr(5)/ Al(2), ahol a számok a rétegek vastagságát adják meg nm-ben [Pri-1, Per-1]. A külső alumínium réteget a korrózió elleni védelem céljából párologtatják a Fe-Ni-Cr rétegekre.

Hasonló összetételű Fe-Ni-Cr ötvözeteket lehet előállítani mechanikai őrléssel golyós malom alkalmazásával [Kuz-2]. Ennél a módszernél az összetevő elemeket 5 vagy 15 órán keresztül őrlik acél edényekben, különböző méretű acél golyókkal.

## 3.2. A metastabilis Fe-Ni-Cr ötvözetek jellemzése

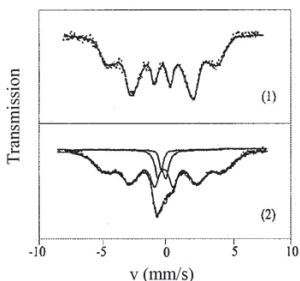
### 3.2.1. Az elektrokémiai leválasztással előállított ötvözetek

Az elektrokémiai leválasztással előállított Fe-Ni-Cr ötvözetekre jellemző röntgendiffraktogram a 3.1. ábrán látható. A diffraktogramon látható vonalak szélesek és elmosódottak, ami az ötvözetek mikrokristályos szerkezetére utal [Kuz-7, Ver-1].

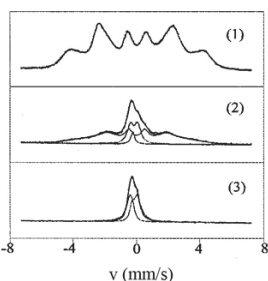


3.1. ábra. A 41,3%Fe-41,9%Ni-16,8%Cr összetételű ötvözet röntgendiffraktogramja [Kuz-7].

A 3.2.-3.3. ábrákon láthatók a különböző összetételű Fe-Ni-Cr minták transzmissziós és konverzióelektron Mössbauer-spektrumai. A spektrumok paramágneses (szingulett, dublett) és ferromágneses (szextett) komponensekre bonthatók fel [Kuz-2]. A magas Fe-tartalmú minták spektrumaira a paramágneses rész kis mennyisége jellemző, amelyet a mágnesesen felhasadt ferromágneses rész fed át. A 20%-nál alacsonyabb Fe-tartalmú minták esetében már a paramágneses komponens a domináns. Megfelelő leválasztási körülmények alkalmazásával el lehet érni a ferromágneses komponens teljes hiányát [Kuz-6, Kuz-7].



**3.2. ábra.** A 46%Fe-33%Ni-21%Cr (1) és 18%Fe-77%Ni-5%Cr (2) összetételű ötvözetek transzmissziós Mössbauer-spektrumai [Kuz-2].



**3.3. ábra.** Az 51%Fe-24%Ni-25%Cr (1), 19%Fe-37%Ni-5%Cr (2) és 17%Fe-36%Ni-47%Cr (3) összetételű ötvözetek konverzióelektron Mössbauer-spektrumai [Kuz-2].

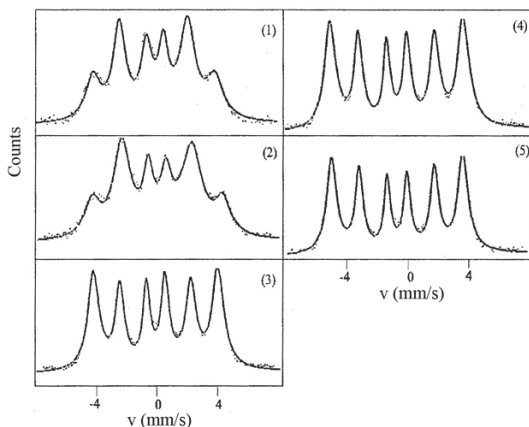
A széles összetétel-tartományban előállított Fe-Ni-Cr ötvözetekre jellemző Mössbauer-paraméterek a következők [Kuz-2]: a szingulett izomereltolódása  $-0,07$ – $-0,10 \text{ mm s}^{-1}$ ; a dublett kvadrupólus felhasadása  $0,55$ – $0,85 \text{ mm s}^{-1}$ , a dublett izomereltolódása  $-0,03$ – $0,12 \text{ mm s}^{-1}$ ; a szextett hiperfinom mágneses tere  $20$ – $28,5 \text{ T}$ , a szextett izomereltolódása  $0,0$ – $0,05 \text{ mm s}^{-1}$ . Az 50%Fe-25%Ni-25% összetételű minta esetében a szingulett izomereltolódása  $\delta = -0,08 \text{ mm s}^{-1}$ , a dublett kvadrupólus felhasadása  $\Delta = 0,8 \text{ mm s}^{-1}$ , valamint a szextett hiperfinom mágneses tere  $B = 25,5 \text{ T}$ .

A szingulettnek a hagyományos termikus olvasztással előállított kristályos paramágneses Fe-Ni-Cr ötvözet felel meg, amely felületen középpontos köbös (fcc) típusú szerkezettel rendelkezik [Kuz-5, Ver-1].

A dublettel jellemzett fázis egy nagymértékben rendezetlen paramágneses mikrokristályos vagy amorf Fe-Ni-Cr ötvözet fázisnak feleltethető meg, mivel a csak paramágneses komponenseket tartalmazó ötvözetek paramágneses tulajdonságokkal rendelkeznek, valamint a minták röntgendiffraktogramjain az amorf járulék a domináns [Kuz-2, Kuz-7].

A szextett nagyszámú mágnesesen felhasadt alspektrum összegének tekinthető, amelyek a különböző ötvözőelem-összetételű mikrokörnyezetekben lévő Fe atomokhoz tartoznak, ami az ötvözetek mikrokristályos, amorf jellegének tulajdonítható. Ez a komponens egy nagymértékben rendezetlen ferromágneses Fe-Ni-Cr ötvözet fázisnak feleltethető meg [Kuz-1, Ver-1]. Azok a minták, amelyek Mössbauer-spektrumaiban jelen volt a szextettel jellemzett fázis ferromágneses tulajdonsággal rendelkeztek [Kuz-2].

A fázisok nemegyensúlyi jellegét hőkezelések alkalmazásával tanulmányozták [Kuz-2, Kuz-4, Kuz-8]. A hőkezelések eredménye azt mutatta, hogy a ferromágneses komponens egy termikusan nemegyensúlyi fázis, amely a hőkezelés idejének emelésével fokozatosan a hagyományos termikus olvasztással előállított ötvözetekre jellemző egyensúlyi paramágneses fázissá alakul át.

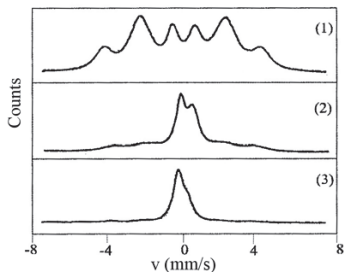


**3.4. ábra.** A 3 perc (1), 9 perc (2), 19 perc (3), 23 perc (4) és 29 perc (5) hosszúságú elektrokémiai leválasztással előállított Fe-Ni-Cr ötvözetek Mössbauer-spektrumai [Kuz-1].

Nagymértékű eltérések voltak tapasztalhatók a különböző leválasztási időkkel előállított minták Mössbauer-spektrumai között (3.4. ábra). Rövid leválasztási időknél a Mössbauer-spektrumok 6 széles vonalból álltak, ami a ferromágneses amorf anyagokra jellemző. A leválasztási idő növelésével a vonalak jelentősen összeszűkülnek, ami a rendezetlen amorf szerkezet intenzív átalakulását tükrözi a nagyobb mértékben rendezett mikrokristályos állapotba [Kuz-1].

Ezek a szerkezeti változások az elektrolit alkotóelemeinek a bomlásával magyarázhatók, ami az elektrolit elektrokémiai öregedésének hatására lép fel. A leválasztás kezdetekor az elektrolitban nincsenek jelen a szerves bomlás termékei, ezért a katód felületén a leválasztás szennyező elemek nélkül megy végbe. A leválasztási idő növelésével az elektrolit elektrokémiai öregedése a szerves szennyezők mennyiségének növekedését eredményezi a Fe-Ni-Cr bevonatok felületén. Ezek a szerves szennyezők kristályosodási centrumok szerepét tölthetik be, amelyek a kristályos állapot intenzív kialakulásához vezetnek [Kuz-1].

Az elektrokémiailag leválasztott Fe-Ni-Cr ötvözetek besugárzása nagyenergiájú nehézionokkal jelentős változásokat okoz a minták fázisösszetételében (3.5. ábra).



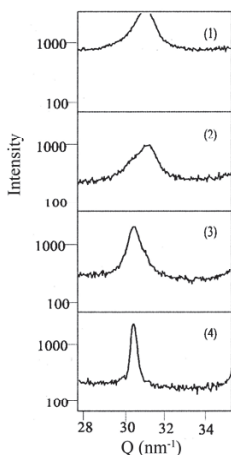
**3.5. ábra.** A besugárzatlan (1), valamint a 209 MeV energiájú Kr ionokkal,  $5 \times 10^{13}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  dózissal (2) és  $3 \times 10^{14}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  dózissal (3) besugárzott Fe-Ni-Cr ötvözetek Mössbauer-spektrumai [Kuz-9].

A besugárzás hatására a nemegyensúlyi ferromágneses fázis fokozatosan a paramágneses fázissá alakul át a besugárzás dózisének függvényében. Ezt a folyamatot a

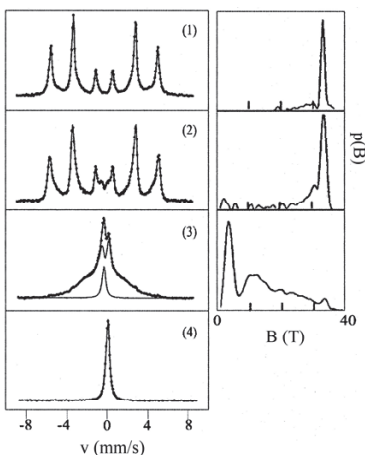
besugárzás által indukált fázisátalakulásként lehet felfogni, ami alátámasztja a domináns ferromágneses fázis nemegyensúlyi jellegét [Kuz-2, Kuz-9].

### 3.2.2. A párologtatással előállított ötvözetek

A 3.6, 3.8 és 3.10 ábrákon láthatók a besugárzatlan, 100 keV energiájú Xe ionokkal, valamint rubin lézerrel besugárzott, párologtatással előállított Fe-Ni-Cr multirétegek röntgendiffraktogramjai. A besugárzatlan minta röntgendiffraktogramján (3.6.1 ábra) egy széles csúcs látható ( $Q = 31,0 \text{ nm}^{-1}$ ,  $d = 0,204 \text{ nm}$ ), amely a középpontos köbös rácsú (bcc) Fe(110), fcc Ni(111), továbbá bcc Cr(110) reflexiókból áll [Pri-1]. A besugárzás hatására a csúcs intenzitása jelentősen csökken (3.8.1, 3.10.1 ábrák), ami az atomok nagyfokú megkeveredésére utal. A Xe ionokkal besugárzott mintánál csak a bcc szerkezethez tartozó járulékok jelennek meg, míg a rubin lézerrel besugárzott mintánál mindkét, bcc és fcc szerkezetektől származó járulékok jelen vannak [Per-1].

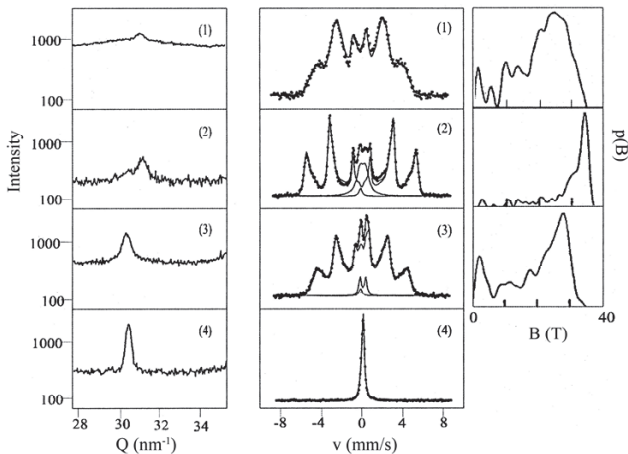


**3.6. ábra.** A besugárzatlan minta röntgendiffraktogramjai hőkezelés előtt, valamint 723 K, 913 K és 1073 K hőmérsékleten végzett hőkezelés után [Per-1].



**3.7. ábra.** A besugárzatlan minta Mössbauer-spektrumai és hiperfinom mágneses tér eloszlásai hőkezelés előtt, valamint 723 K, 913 K és 1073 K hőmérsékleten végzett hőkezelés után [Per-1].

A minták 723 K, 913 K, valamint 1073 K hőmérsékleten történő hőkezelése, az elektrokémiai leválasztással előállított mintákhoz hasonlóan, a metastabilis ferromágneses fázisnak az fcc szerkezettel rendelkező egyensúlyi paramágneses fázisba történő fokozatos átalakulását eredményezi, amit a röntgendiffraktogramokon egy éles vonal megjelenése tükröz a  $Q = 30,4 \text{ nm}^{-1}$  értéknél. A 723 K hőmérsékleten végzett hőkezelés után a besugáztatlan minta röntgendiffraktogramján (3.6.2. ábra) a széles csúcs bal oldalán egy kismértékű kiszélesedést lehet észrevenni, ami egy fcc szerkezetű fázis kialakulására utal. Ez még jobban látható a 913 K hőmérsékleten hőkezelt minta röntgendiffraktogramján (3.6.3. ábra), ahol az fcc (111) reflexió kiélesedése vehető észre. Az 1073 K hőmérsékleten történő hőkezelés után a fázisátalakulás teljesen végbement [Pri-1].



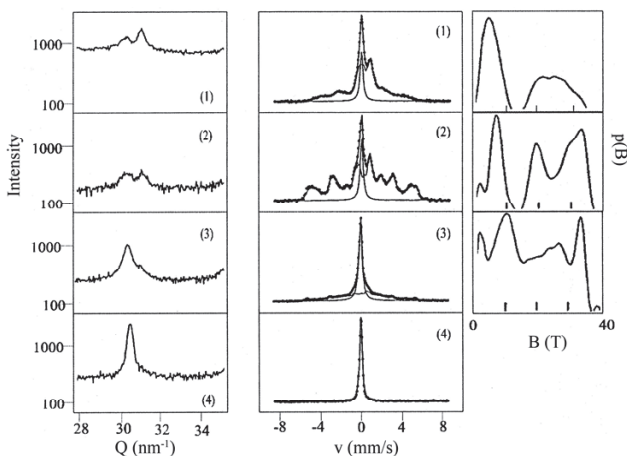
**3.8. ábra.** A Xe ionokkal besugáztatott minta röntgendiffraktogramjai hőkezelés előtt, valamint 723 K, 913 K és 1073 K hőmérsékleten végzett hőkezelés után [Per-1].

**3.9. ábra.** A Xe ionokkal besugáztatott minta Mössbauer-spektrumai és hiperfinom mágneses tér eloszlásai hőkezelés előtt, valamint 723 K, 913 K és 1073 K hőmérsékleten végzett hőkezelés után [Per-1].



A besugárzatlan (3.6.1. ábra), valamint a Xe ionokkal besugárzott (3.8.1 ábra) minták röntgendiffraktogramjai hasonlóak. A különbségek abban nyilvánulnak ki, hogy az ionokkal besugárzott minta diffraktogramján a csúcsok kisebb intenzitásúak, ami a kristályos szerkezet bomlására utal az ionbesugárzás hatására [Pri-1].

A rubin lézerrel besugárzott minta esetében a 723 K hőmérsékleten végzett hőkezelés után a minta diffraktogramján (3.10.2. ábra) az fcc (111), valamint a bcc (110) reflexiók intenzitása hasonló, míg a többi minta esetében a bcc szerkezetet tükröző vonal volt a domináns. A 913 K hőmérsékleten történő hőkezelés után már az fcc (111) reflexió az uralkodó, ami az egyensúlyi fcc fázis intenzív kialakulását tükrözi [Per-1].



**3.10. ábra.** A rubin lézerrel besugárzott minta röntgendiffraktogramjai hőkezelés előtt, valamint 723 K, 913 K és 1073 K hőmérsékleten végzett hőkezelés után [Per-1].

**3.11. ábra.** A rubin lézerrel besugárzott minta Mossbauer-spektrumai és hiperfinom mágneses tér eloszlásai hőkezelés előtt, valamint 723 K, 913 K és 1073 K hőmérsékleten végzett hőkezelés után [Per-1].

A besugárzatlan, valamint a Xe ionokkal és rubin lézerrel besugárzott minták konverzióelektron Mossbauer-spektrumai, valamint a hiperfinom mágneses tér eloszlások a 3.7, 3.9 és 3.11. ábrákon láthatók. A besugárzatlan minta Mossbauer-spektruma (3.7.1. ábra) egy nagyintenzitású éles, valamint egy kisintenzitású széles

vonalakkal rendelkező szextettekből áll [Kuz-2]. Az első a bcc szerkezetű  $\alpha$ -Fe-nak feleltethető meg, míg a második a Fe, Ni és Cr rétegek közötti határeffektusok, valamint a párologtatás alatt létrejött ponthibák és diszlokációk hatására lép fel [Pri-1]. A Mössbauer-spektrum jól tükrözi a röntgendiffraktogramon látható, a bcc szerkezethez tartozó csúcsnak megfelelő fázist [Per-1].

A besugárzott minták Mössbauer-spektrumain (3.9.1 és 3.11.1 ábrák) nincs jelen az  $\alpha$ -Fe-t jellemző szextett, ami a bcc szerkezetű rács átalakulására utal a besugárzás hatására. A Xe ionokkal besugárzott minta Mössbauer-spektrumán egy széles vonalakkal rendelkező szextett a domináns, amely egy  $B = 25$  T értékű hiperfinom mágneses térrel rendelkezik. A rubin lézerrel besugárzott minta esetében a Mössbauer-spektrumon a  $B = 5$  T alacsony mágneses térrel rendelkező járulék dominál, valamint egy nagyintenzitású szingulett is megjelenik a spektrum közepén [Kuz-2, Per-1, Pri-1].

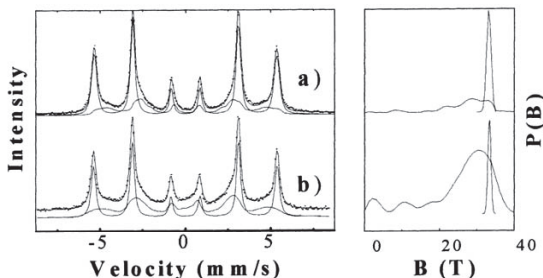
A röntgendiffraktogramokhoz hasonlóan a Mössbauer-spektrumokon is jól látható az egyensúlyi fcc fázisba történő fokozatos átalakulás, amelyet az 1073 K hőmérsékleten végzett hőkezelés után egy  $\delta = -0,08 \text{ mm s}^{-1}$  értékű izomereltolódással rendelkező szingulett tükröz a spektrumokon (3.7.4, 3.9.4 és 3.11.4. ábrák). A fázisátalakulás különböző stádiumai jobban nyomon követhetők a Mössbauer-spektrumokon, mint a röntgendiffraktogramokon. A 723 K hőmérsékleten végzett hőkezelés után a besugárzatlan minta Mössbauer-spektrumán (3.7.2. ábra) az  $\alpha$ -Fe-t tükröző szextett vonalai kiszélesednek, ami a hőkezelés hatására végbemenő diffúzió hatására lép fel. A 913 K hőmérsékleten történő hőkezelés (3.7.3. ábra) a kis mágneses térrel rendelkező járulék, valamint a szingulett dominálását eredményezi. A röntgendiffrakciós eredményekkel összhangban a 913 K hőmérsékleten végzett hőkezelés az atomok olyan mértékű diffúzióját okozza, amely az  $\alpha$ -Fe réteg elbomlásához és a bcc szerkezet fcc szerkezetbe történő részleges átalakulásához vezet. Ugyanakkor, a Mössbauer-spektrum vonalainak szélessége arra utal, hogy a rendezetlenség mértéke a mintában még mindig nagy [Kuz-2, Per-1].

A Xe ionokkal besugárzott minta esetében a 723 K hőmérsékleten végzett hőkezelés után a minta Mössbauer-spektrumában (3.9.2. ábra) egy ferromágneses szextett, valamint egy paramágneses dublett a domináns járulékok. A hőkezeletlen és

hőkezelt minták Mössbauer-spektrumainak (3.9.1 és 3.9.2. ábrák) összehasonlítása az ionbesugárással létrehozott ötvözetek nagymértékű metastabilitására utal [Per-1].

A Xe ionokkal besugárzott minta Mössbauer-spektruma (3.9.1. ábra) az amorf ötvözetekre jellemző spektrum, míg a rubin lézerrel besugárzott minta spektruma (3.11.1. ábra) tartalmazza a hagyományos termikus olvasztással előállított ötvözetre jellemző komponenst. Ez azzal magyarázható, hogy a nagy energiasűrűségű lézernyaláb rövid időre olvadáshoz közeli állapotot hoz létre, ami gyorsan lehül, ilyen módon a termikus olvasztáshoz hasonló folyamatok mennek végbe a rubin lézerrel besugárzott mintában [Per-1, Pri-1].

A röntgendiffraktogramokál összhangban a besugárzott minták Mössbauer-spektrumai nagymértékben rendezetlen, amorf ötvözeteket tükröznek, amelyek domináns fázisa ferromágneses. Ez az eredmény az elektrokémiai leválasztással előállított Fe-Ni-Cr ötvözetek esetében kapott eredményekhez hasonló. Ennek alapján a párologtatott Fe, Ni és Cr rétegek ionbesugárzása kitűnő módszer a nemegyensúlyi fázisokat tartalmazó Fe-Ni-Cr ötvözetek létrehozásához, amelyek olyan fontos technológiai tulajdonságokkal rendelkeznek, mint a nagy kopás- illetve korrózióállóság [Kuz-2, Per-1, Pri-1].



**3.12. ábra.** A besugárzatlan (a), valamint a 200 MeV energiájú Ag ionokkal besugárzott, párologtatással előállított Fe-Ni-Cr multirétegek konverzióelektron Mössbauer-spektrumai [Gup-5].

A kisenergiájú nehézion besugárzás mellett nagyenergiájú nehézion besugárással is megkísérelték előállítani a Fe-Ni-Cr ötvözetet a párologtatott multirétegeken [Gup-5]. A párologtatott multirétegeket 80 MeV energiájú Si, 150 MeV energiájú Ag és 200 MeV

energiájú Ag ionokkal sugározták be egymás után. Sem az első, 80 MeV energiájú Si ionokkal történt, sem a második, 150 MeV energiájú Ag ionokkal történt besugárzás hatására nem tudták elérni a Fe-Ni-Cr ötvözet kialakulását. A minta Mössbauer-spektruma mindkét esetben megegyezett a besugárzatlan minta spektrumával (3.12. ábra). Fe-Ni-Cr ötvözet kialakulása csak a harmadik, 200 MeV energiájú Ag ionokkal történt besugárzás után volt tapasztalható. A Mössbauer-spektrumon (3.12. ábra) a Fe-Ni-Cr ötvözet kialakulását egy széles vonalakkal és  $B = 27$  T belső mágneses térrel rendelkező szextett fellépése tükrözte. A nagyenergiájú nehézion besugárzás hatására kialakult Fe-Ni-Cr ötvözet relatív mennyisége jóval kisebb volt, mint a kisenergiájú nehézion besugárzás esetében.

Habár Gupta és munkatársainak [Gup-5] sikerült kimutatniuk egy metastabilis Fe-Ni-Cr ötvözet kialakulását a nagyenergiájú nehézion besugárzás hatására, de kísérleteikből nem világos, hogy az ötvözet az egymás után alkalmazott három besugárzás hatására vagy csak a harmadik, legnagyobb energiájú ionokkal történő besugárzás hatására lép fél.

## 4. Az amorf Fe előállítás és jellemzése

### 4.1. Az amorf Fe előállítása

Az amorf állapotú anyagok különleges elektromos, mágneses és korrózióálló tulajdonságaik miatt nagy jelentőséggel bírnak az iparban. Az amorf fémüvegeket általában a hagyományos gyorshűtési technikával állítják elő, ami  $10^5$ - $10^7$  K s<sup>-1</sup> hűlési sebességeket eredményez. Azonban elméleti tanulmányok azt mutatták, hogy amorf állapotú tiszta vasat csak rendkívül magas,  $10^9$  K s<sup>-1</sup> vagy annál nagyobb hűlési sebességek mellett lehetne létrehozni [Ega-1]. Hagyományos módszerekkel ilyen magas hűlési sebességeket nem lehetett elérni, ezért hosszú ideig lehetetlennek tűnt a Fe amorfizálása.

Amorf állapotú tiszta Fe-t elsőként Suslick és munkatársainak [Sus-1] sikerült előállítani 1991-ben szonokémiai módszerrel Fe(CO)<sub>5</sub>-ből. Tanulmányaik azt mutatták, hogy a Fe(CO)<sub>5</sub> ultrahangos besugárzása olyan buborékokat kelt az anyagban, melyek belsejében a hőmérséklet ~ 5200 K. Ezeknek a buborékoknak az élettartama < 10<sup>-9</sup> s, ami 2×10<sup>9</sup> K s<sup>-1</sup> hűlési sebességnek felel meg. Egyes esetekben a hűlési sebesség elérheti a 10<sup>13</sup> K s<sup>-1</sup> értéket is. Az ilyen módon előállított amorf vasat por formájában kapták, melynek átlagos szemcsemérete 30 nm-nek adódott.

Az amorf vas előállításának egy másik lehetséges módszere a nagyenergiájú nehézion besugárzás. Fémek besugárzása esetén az ionok energiájuk döntő részét az anyagban lévő elektronokkal történő ütközések révén veszítik el. Ez termikus spike-ok kialakulásához vezethet, amelyek belsejében a hőmérséklet meghaladhatja az anyag olvadási pontját. A tipikusan ~ 10<sup>11</sup> s élettartamú termikus spike-ok lehűlése során a hűlési sebesség elérheti a 10<sup>14</sup> K s<sup>-1</sup> értéket, ami bőven elég a Fe amorfizálásához.

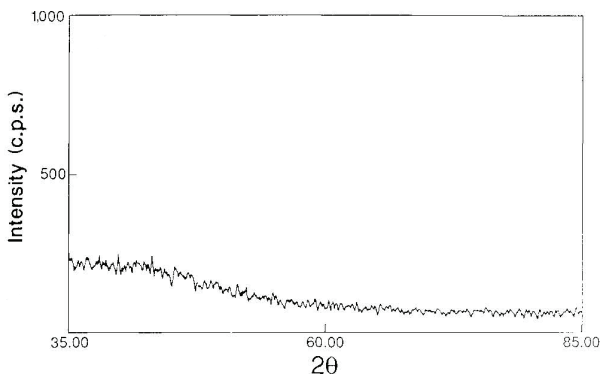
Dunlop és munkatársai [Dun-2, Dun-3, Dun-4, Dun-5] részletesen tanulmányozták a nagyenergiájú nehézion besugárzás hatását kristályos Fe mintákon. Az alacsony hőmérsékleten több GeV energiájú nehézionokkal végzett besugárzások azt mutatták, hogy Fe esetében a sugárzás által bevitt hibák száma csak a ~ 40 keV nm<sup>-1</sup> elektronfűkezési erő felett számottevő. Ez alatt a küszöbérték alatt a sugárzás által bevitt hibák részleges rekombinációja tapasztalható. A kísérleti adatok összhangban voltak a

Fe-ra a termikus spike modell alapján végzett számolások által kapott értékekkel [Duf-4, Wan-4, Wan-5].

Amorf vas kialakulását a nagyenergiájú nehézion besugárzás hatására elsőként Kuzmann és munkatársai tapasztalták [Kuz-10]. Kísérleteikben 95%-ig  $^{57}\text{Fe}$  izotóppal dúsított  $\text{SiO}_2$ -ra párologtatott 70 nm vastag Fe vékonyrétegeket sugároztak be 209 MeV energiájú Kr ionokkal, különböző dózissokkal.

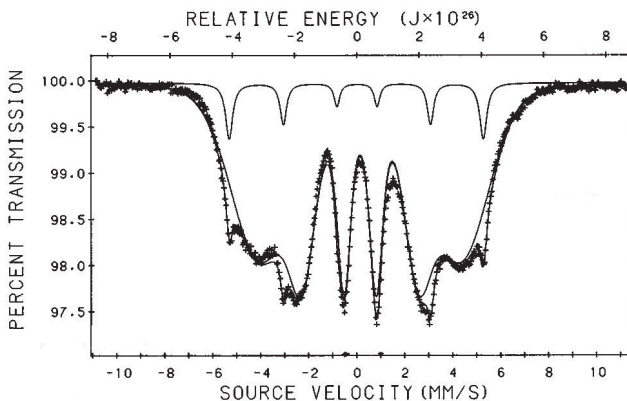
## 4.2. Az amorf Fe jellemzése

A szonokémiai úton előállított Fe amorf jellegét több vizsgálati módszerrel is alátámasztották [Bel-1, Grin-1, Lon-1, Shen-1]. Ezek közül a röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményei láthatók a 4.1. ábrán. A diffraktogramon csak egy széles csúcs lép fel, ami az amorf állapotú anyagokra jellemző. A 623 K hőmérsékleten történő hőkezelés után a diffraktogramon fellépnek a kristályos  $\alpha$ -Fe fázist tükröző reflexiók. A kristályosodás után, az  $\alpha$ -Fe csúcsai mellett semmilyen más, a vasnak a szénnel, oxigénnel vagy egyéb elemekkel alkotott fázisaira jellemző vonal nem lép fel, ami a szonokémiai úton előállított amorf Fe tiszta, fémes állapotára utal [Sus-1].



4.1. ábra. A szonokémiai úton előállított amorf Fe minta röntgendiffraktogramja [Sus-1].

Az amorf Fe-on végzett, a mágneses tulajdonságoknak a megismerésére irányuló vizsgálatok azt mutatták, hogy az amorf Fe lágy ferromágneses anyag, amelynek Curie-hőmérséklete 580 K felett van [Grin-1]. A Curie-hőmérséklet pontos értékét nem tudták meghatározni, mivel az amorf Fe 580 K felett  $\alpha$ -Fe-sá kristályosodott. Az amorf Fe effektív mágneses momentuma  $1,7\mu_B$ -nek adódott, ami alacsonyabb a kristályos állapotra vonatkozó  $2,2\mu_B$  értéknél.

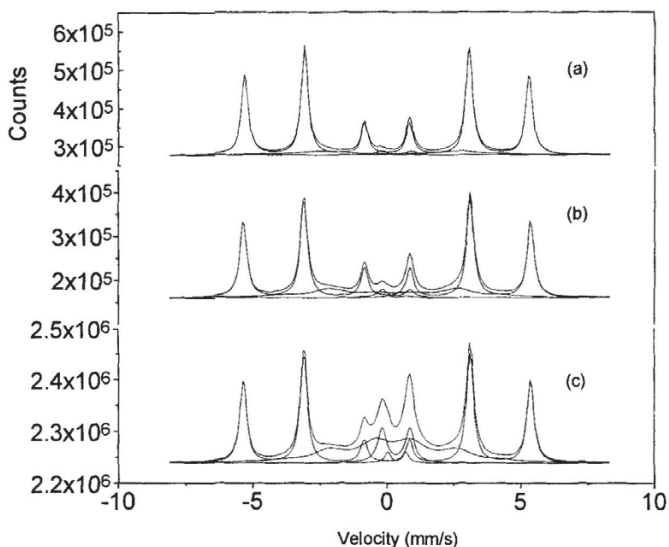


**4.2. ábra.** A szonokémiai úton előállított amorf Fe minta Mössbauer-spektruma [Lon-1].

A 4.2. ábrán a szonokémiai úton előállított amorf Fe szobahőmérsékleten felvett Mössbauer-spektruma látható. A spektrumot két komponensre bontották fel [Lon-1]. Az egyik, egy széles vonalakkal rendelkező szextett, ami az amorf állapotú anyagokra jellemző, és az amorf Fe-sal volt azonosítva. Az amorf Fe fázisra kapott Mössbauer-paraméterek értékei jól megfeleltek a korábban végzett kísérletek alapján várható értékeknek. A belső hiperfinom mágneses tér  $B = 25,9$  T értéke megegyezik a mágneses, valamint a neutrondiffrakciós mérések eredményeivel, amelyek azt mutatták, hogy az amorf Fe effektív mágneses momentuma  $1,7\mu_B$  [Bel-1, Grin-1]. Az izomereltolódás  $\delta = 0,14$  mm s<sup>-1</sup> értéke pedig összhangban van az EXAFS és a röntgenabszorpciósél-mérésekkel, ahol azt tapasztalták, hogy az amorf Fe átlagos koordinációs száma 10-re csökken az  $\alpha$ -Fe fázisra jellemző 14-ről [Lon-1].

Az amorf Fe Mössbauer-spektrumán fellépő másik komponens, egy kisintenzitású, éles vonalakkal rendelkező szextett, melyet az  $\alpha$ -Fe fázissal azonosítottak. Ennek a komponensnek a relatív területaránya 6%, míg az amorf Fe-nak tulajdonított komponensé 94% [Lon-1].

A 4.3. ábrán láthatók az  $^{57}\text{Fe}$  izotóppal dúsított párologtatott, valamint nagyenergiájú nehézionokkal besugárzott Fe vékonyrétegek konverzióelektron Mössbauer-spektrumai. A spektrumokat három komponensre bontották fel: 2 szextetre és 1 dublettre [Kuz-10].



**4.3. ábra.** A besugárzatlan (a), valamint a 209 MeV energiájú Kr ionokkal,  $5 \times 10^{13}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  dózissal (b) és  $3 \times 10^{14}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  dózissal besugárzott, párologtatással előállított Fe multirétegek Mössbauer-spektrumai [Kuz-10].

A nagyintenzitású éles vonalakkal rendelkező szextett a kristályos  $\alpha$ -Fe fázist tükrözi, míg a kisintenzitású, széles vonalakkal rendelkező szextett az amorf Fe fázis jellemzője. Ennek a szextettnek a Mössbauer-paraméterei megegyeztek a szonokémiai úton előállított Fe paramétereivel. A dublettet a  $\delta = 0,3 \text{ mm s}^{-1}$  izomereltolódása alapján a



SiO<sub>2</sub> rétegben lévő oxigén atomoknak a vas atomokra gyakorolt hatásával hozták összefüggésbe. Mind az amorf Fe-sal azonosított szextett, mind pedig a dublett relatív területaránya nőtt a besugárzási dózissal. Az amorf Fe esetében a relatív területarány 21,6%-ról  $5 \times 10^{13}$  ion cm<sup>-2</sup> dózisonál 34,4%-ra nőtt  $3 \times 10^{14}$  ion cm<sup>-2</sup> dózis esetében, ami az amorf Fe kialakulásának a dózisfüggésére utal. Az amorf Fe fázis kialakulását a Dunlop és munkatársai [Dun-5] által kapott eredmények alapján a besugárzó ionok és az atomok közötti magfűkezési erő hatása által keltett hibák bevitelével magyarázták [Kuz-10].

## 5. A metastabilis Sn-Co-Fe ötvözetek előállítása és jellemzése

### 5.1. A metastabilis Sn-Co-Fe ötvözetek előállítása

A metastabilis Fe-Ni-Cr ötvözetekhez hasonlóan az Sn-Co-Fe ötvözetek is nagy jelentőséggel bírnak a technológiai alkalmazások szempontjából. Az Sn-Co-Fe ötvözeteket többek között a Li elemek elektródjaként, valamint környezetbarát korrózióálló bevonatokként lehetne alkalmazni.

Az Sn-Co-Fe ötvözetek a hagyományos metallurgiai módszerekkel nem állíthatók elő, ezeknek a ternér ötvözeteknek nem létezik egyensúlyi fázisdiagramja sem. A metastabilis Sn-Co-Fe ternér ötvözetek előállítására az elektrokémiai leválasztás sikeresnek bizonyult [Chi-1, Kuz-11, Sha-2]. Más nemegyensúlyi állapot kialakulására vezető előállítási módszerrel ezeket az ötvözeteket nem állították elő.

Az elektrokémiai leválasztás nátrium-glukonát ( $C_6H_{11}O_7Na$ ) tartalmazó környezetbarát elektrolitban történik [Chi-1, Kuz-11, Sha-2]. Ez a komplexképző teszi lehetővé annak a potenciálnak a beállítását, amely a három elem együttes leválásához szükséges. A leválasztás paramétereinek alkalmas megválasztásával (5.1. táblázat) széles összetétel-tartományban állíthatók elő Sn-Co-Fe ternér ötvözet bevonatok.

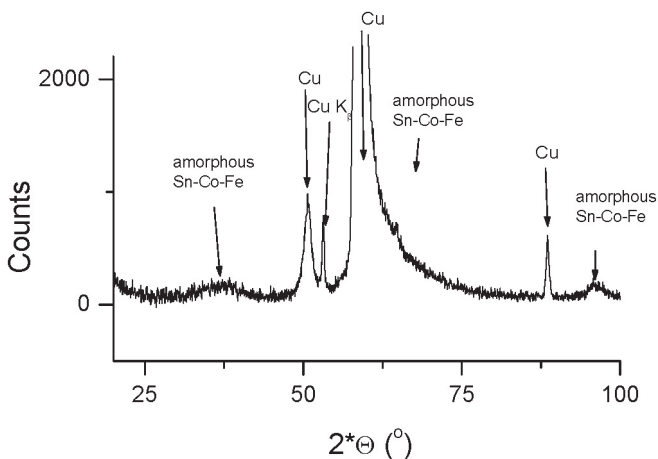
**5.1. táblázat.** Az elektrokémiai úton előállított Sn-Co-Fe ötvözetek leválasztási paraméterei, valamint az elektrolit összetétele [Chi-1].

Az elektrokémiai leválasztás paraméterei		Az elektrolit összetétele	
Áramsűrűség	0,25-2,5 A dm <sup>-2</sup>	Nátrium-glukonát	120 g l <sup>-1</sup>
Elektrolit hőmérséklet	60 °C	Pepton	0,1 g l <sup>-1</sup>
Anód (20 cm <sup>2</sup> )	Grafít	SnSO <sub>4</sub>	0,02-0,075 M
Katód (4 cm <sup>2</sup> )	Réz	CoSO <sub>4</sub>	0,075-0,09 M
Elektrolit pH	7,0	FeSO <sub>4</sub>	0,05-0,09 M

Az elektrokémiailag előállított Sn-Co-Fe ötvözeteket 0,2 mm vastagságú réz lemezekre választották le állandó áramsűrűség mellett [Chi-1, Kuz-11, Sha-2].

## 5.2. A metastabilis Sn-Co-Fe ötvözetek jellemzése

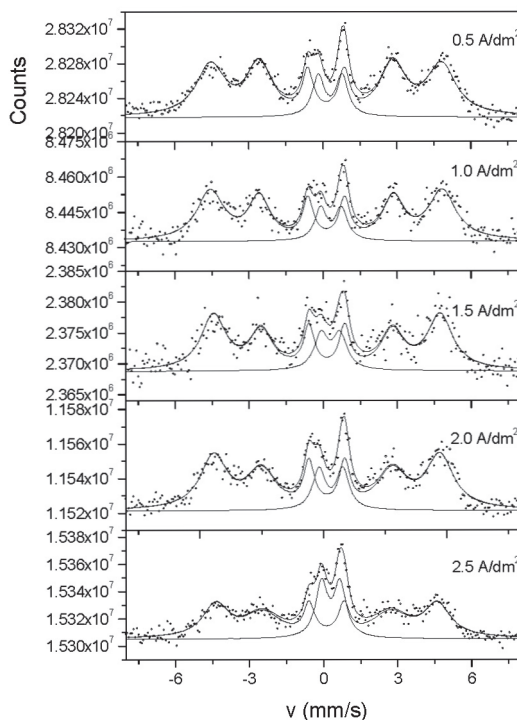
Az elektrokémiai úton előállított Sn-Co-Fe ötvözetek tipikus röntgendiffraktogramja az 5.1. ábrán látható. A diffraktogramon a legnagyobb intenzitású csúcsok a réz hordozóhoz tartoznak, mivel a röntgensugárzás behatolási mélysége lényegesen meghaladta a leválasztott bevonat vastagságát. A  $2\theta = 50,8^\circ$ ,  $2\theta = 60,2^\circ$  és  $2\theta = 88,6^\circ$ -nál lévő éles csúcsok a réz hordozó (111), (200) és (211) reflexióihoz tartoznak, míg a  $2\theta = 53,1^\circ$ -nál fellépő csúcs a (200) réz reflexióhoz tartozó  $\text{CoK}_\beta$  vonal. A réz hordozóhoz tartozó reflexiókon kívül a diffraktogramon csak nagyon széles, amorf anyagokra jellemző vonalak lépnek fel. Ezek, a réz csúcsaihoz képest kisintenzitású, kiszélesedett vonalak jól megfelelnek az amorf állapotú Sn-Co-Fe ternér ötvözeteknek [Kuz-11]. A röntgendiffrakciós eredmények azt mutatják, hogy egy új metastabilis állapotú Sn-Co-Fe ötvözetet sikerült előállítani elektrokémiai leválasztással.



5.1. ábra. Az elektrokémiai úton előállított Sn-Co-Fe ötvözetek tipikus röntgendiffraktogramja [Kuz-11].

Az 5.2 ábrán láthatók a  $0,5\text{-}2,5\text{ A dm}^{-2}$  áramsűrűségek mellett leválasztott Sn-Co-Fe bevonatok  $^{57}\text{Fe}$  konverzióelektron Mössbauer-spektrumai. A spektrumok burkolója egy széles vonalakkal rendelkező mágnesesen felhasadt spektrumot tükrözi. Az ilyen

spektrumok az amorf állapotú anyagokra jellemzők. Az amorf állapot összhangban van a röntgendiffrakciós eredményekkel. A spektrumokat egy mágnesesen felhasadt szextetre és egy dublettre bontották fel, amelyek közül minden esetben a szextett a domináns komponens. Ezek az alspektrumok olyan nagyszámú elemi spektrum szuperpozíciójának tekinthetők, amelyek különböző ötvözőelem-összetételű mikrokörnyezetekben lévő vas atomokhoz tartoznak [Chi-1, Kuz-11].



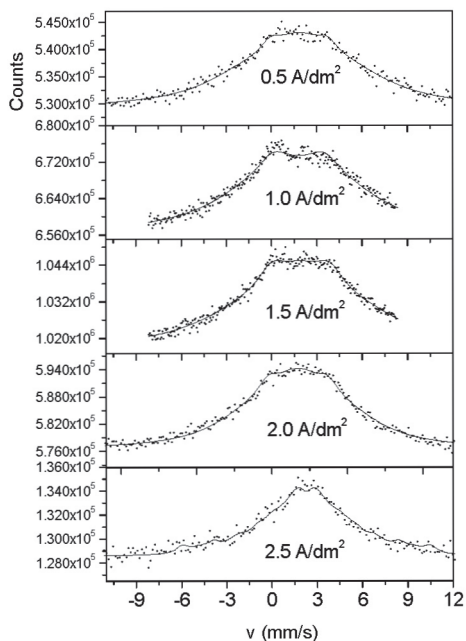
**5.2. ábra.** Az elektrokémiai úton, különböző áramsűrűségek mellett leválasztott Sn-Co-Fe ötvözetek  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer-spektrumai [Chi-1].

A széles összetétel-tartományban előállított Sn-Co-Fe ötvözetekre jellemző Mössbauer-paraméterek a következők [Chi-1]: a szextett hiperfinom mágneses tere 27,9-

29,3 T, a szextett izomereltolódása 0,11-0,14 mm s<sup>-1</sup>; a dublett kvadrupólus felhasadása 0,74-1,02 mm s<sup>-1</sup>, a dublett izomereltolódása 0,29-0,34 mm s<sup>-1</sup>.

A Mössbauer-spektrumok alapján a szextett egy nagymértékben rendezetlen amorf ferromágneses Sn-Co-Fe ternér ötvözetnek felel meg, míg a dublett egy nagymértékben rendezetlen amorf paramágneses Sn-Co-Fe ternér ötvözethez tartozik [Chi-1, Kuz-11].

A szextett hiperfinom mágneses terének értéke csökken a leválasztásnál alkalmazott áramsűrűség értékének növekedésével, amit az ötvözőelem-koncentráció megváltozásának tulajdonítottak [Chi-1, Kuz-11].



**5.3. ábra.** Az elektrokémiai úton, különböző áramsűrűségek mellett leválasztott Sn-Co-Fe ötvözetek <sup>119</sup>Sn Mössbauer-spektrumai [Chi-1].

Az áramsűrűség növekedésével a szextett 2-es és 5-ös vonalának relatív területe is csökkent a Mössbauer-mérések szerint. Ez a spinek irányeloszlásának változását mutatja, amit a doménszerkezet és a textúra határoz meg ezekben a bevonatokban. Hasonló jelenséget figyeltek meg valamennyi ilyen módon előállított Fe-tartalmú bevonatban (Fe, Fe-Co, Fe-Sn) [Chi-2, Kuz-11]. Ebből az következik, hogy ez a jelenség elsősorban az elektrokémiai leválasztás jellegzetessége.

Az 5.3. ábrán a  $0,5-2,5 \text{ A dm}^{-2}$  áramsűrűségek mellett leválasztott Sn-Co-Fe bevonatok  $^{119}\text{Sn}$  konverzióelektron Mössbauer-spektrumai láthatók. Valamennyi spektrum szokatlanul széles burkolóval rendelkezik, ami mágneses felhasadásra utal. Mivel az Sn diamágneses, a mágneses tér csak az Sn-t körülvevő ferromágneses Fe és Co ötvözőelemek által keltett transzferált mágneses tér hatására léphet fel. Az áramsűrűség növekedésével a szextett hiperfinom terének csökkenése tapasztalható a  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer-spektrumokkal összhangban. Ez egyben az Sn-Co-Fe ternér ötvözet kialakulását is igazolja [Chi-1, Kuz-11].

Ennek alapján, elektrokémiai leválasztás segítségével olyan új típusú Sn-Co-Fe ötvözet bevonatokat sikerült előállítani, amelyek amorf állapotúak és ferromágnesesek [Chi-1, Kuz-11, Sha-2].

## **6. A Bi-2223 típusú magashőmérsékleti szupravezetők előállítás és jellemzése**

### **6.1. A Bi-2223 típusú magashőmérsékleti szupravezetők előállítása**

A Bednorz és Müller [Bed-1] által felfedezett magashőmérsékleti szupravezetés jelensége nagy jelentőséggel bír mind a tudomány, mind pedig a technológiai alkalmazások szempontjából. A mai napig több tízezer tudományos közleményt publikáltak erről a kutatási területről a felfedezés óta [Fuj-1, Lyn-1, Sax-1, Shea-1].

A kuprát magashőmérsékleti szupravezetők több csoportját fedezték fel, amelyek átmeneti hőmérséklete különböző. Az egyik csoport, aminek a technológiai alkalmazása az egyik legelterjedtebb, a 110 K körüli átmeneti hőmérséklettel rendelkező bizmut-stroncium-kalcium kuprátokon alapszik és általános képlete  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$ , ahol az indexek az egyes rétegek számát jelölik a vegyületben [Tara-1].

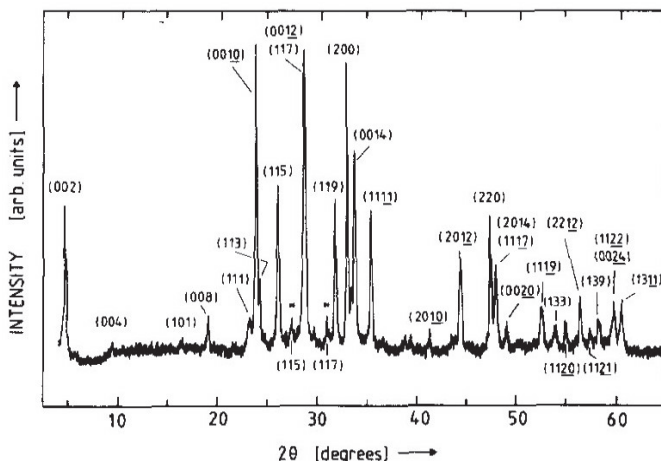
Gritzner és munkatársainak [Ber-1, Grit-1] sikerült először előállítaniuk szilárdtest kémiai úton ezt a szupravezető csoportot egyfázisú vegyületként azáltal, hogy a Bi atomok egy részét Pb-vel, a Sr atomok egy részét pedig Ba-al helyettesítették. A részben Pb-vel helyettesített Bi-tartalmú szupravezetőket  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , PbO,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  és CuO prekursor vegyületekből szol-gél módszerrel állították elő 1083-1143 K hőmérsékleten 90-100 órán át történő kalcinálással. A kapott anyagot nagy nyomással pasztillázták, és a kalcinálás alatt alkalmazott hőmérsékleten 8 órán keresztül szinterelték. Ilyen módon egyfázisú Bi-2223 típusú magashőmérsékleti szupravezető kerámiákat tudtak előállítani a  $0,2 \leq y \leq 0,4$  Pb koncentráció-tartományban.

A magashőmérsékleti szupravezetők  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer-spektroszkópiai mérésekkel történő vizsgálatainak céljából a Cu atomok 1%-át  $^{57}\text{Fe}$  izotópokkal helyettesítik.

### **6.2. A Bi-2223 típusú magashőmérsékleti szupravezetők jellemzése**

A 6.1. ábrán látható a  $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$  összetételű magashőmérsékleti szupravezető minta röntgendiffraktogramja. A csúcsok jól megfeleltethetők a Bi-2223 szupravezető fázis vonalainak, ami azt mutatja, hogy egyfázisú anyagot lehet előállítani a

fent említett szol-gél módszerrel. Az elemi cella tetragonális, rácsparaméterei  $a = 0,541$  nm és  $c = 3,710$  nm [Ber-1].



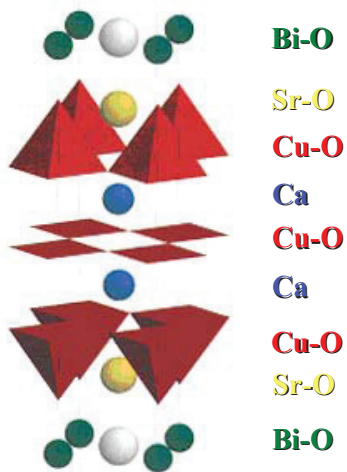
6.1. ábra. A  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_\delta$  összetételű magashőmérsékleti szupravezető röntgendiffraktogramja [Ber-1].

A Bi-2223 típusú szupravezetők szerkezete a 6.2. ábrán látható. A cella több rétegből épül fel. Az elemi cella tetején egy Bi-O szigetelő réteg található, alatta egy Sr-O térkitöltő réteg helyezkedik el, amit egy ötös, piramisos oxigénkoordinációjú Cu-O vezetési réteg követ. Ezután egy kalciumból álló elválasztó réteg található, ami alatt egy síknégyszetes oxigénkoordinációjú Cu-O vezetési réteg helyezkedik el. A szupravezetést a Cu-O rétegekhez rendelik [Tara-1].

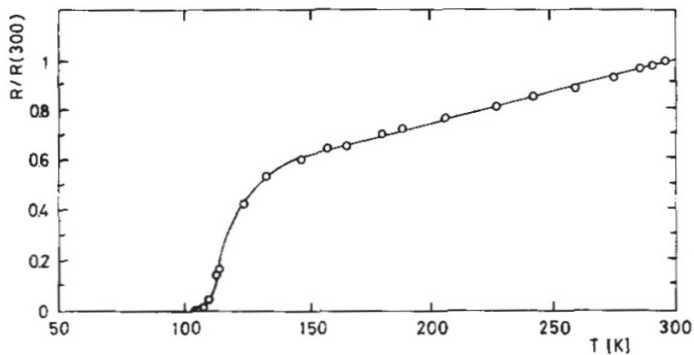
Az összetétel függvényében a Bi-2223 szupravezető fázis átmeneti hőmérséklete 103-108 K tartományban található [Grit-2]. A  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_\delta$  összetételű szupravezető minta esetében az elektromos ellenállás hőmérsékletfüggése a 6.3. ábrán látható, ahol jól megfigyelhető a szupravezető állapotba való átmenet.

A szupravezető minták felületén végzett pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok azt mutatták, hogy a Bi-2223 fázis  $\sim 1$   $\mu\text{m}$  vastag, lemezalakú kristallitokból áll, amiknek a szemcsemérete  $\sim 3$   $\mu\text{m}$  [Grit-2].





6.2. ábra. A Bi-2223 típusú magashőmérsékleti szupravezetők szerkezete [Tara-1].

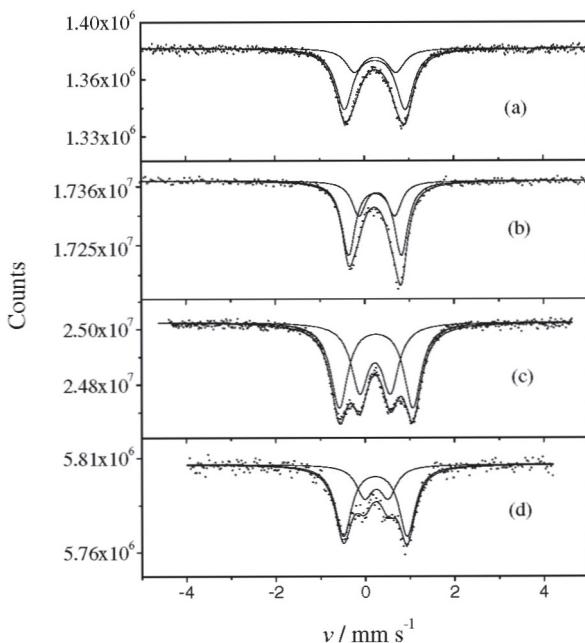


6.3. ábra. A  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_\delta$  összetételű magashőmérsékleti szupravezető elektromos ellenállásának hőmérsékletfüggése [Ber-1].

A Mössbauer-spektroszkópia egy olyan módszer, amely információt képes adni bizonyos kation helyek környezetének lokális változásairól. Amikor a Mössbauer-mag nem alkotóeleme a szupravezetőnek, a Mössbauer-mérések elvégzéséhez szükséges az

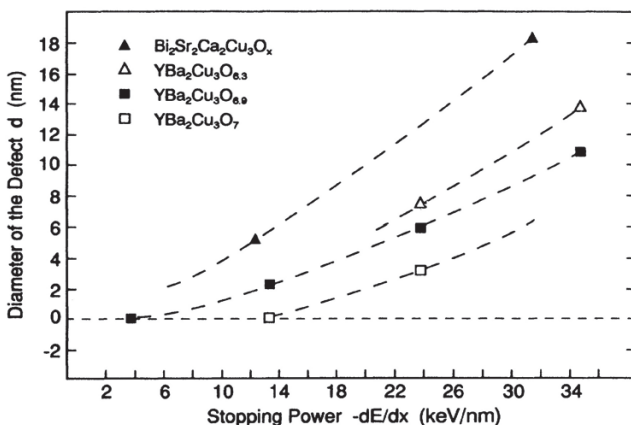
ezen kuprátokban lévő egyes atomok Mössbauer-atomokkal való helyettesítése. A helyettesítési hatásoknak a minimumra való csökkentése érdekében a  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer-spektroszkópia alkalmazása esetében a szupravezetőket kis mennyiségű, a réz atomok  $\sim 1\%$ -át  $^{57}\text{Fe}$ -tel dópolják.

A Hg-, Tl- és Bi-tartalmú 1223 és 2223 típusú szupravezetők esetében EDAX analízissel bizonyították, hogy a Fe beépült a szupravezető fázisba és az elektromos ellenállás-mérések azt mutatták, hogy az átmeneti hőmérséklet a dópolatlan minta esetében mért értékről néhány fokot csökkent a dópolás után [Kuz-12, Kuz-13, Kuz-14].



**6.4. ábra.** A (Tl, Pb)-tartalmú 1223 típusú (a), (Bi, Pb)-tartalmú 2223 típusú (b), (Tl, Bi)-tartalmú 1223 típusú (c), valamint (Hg, Pb)-tartalmú 1223 típusú (d) magashőmérsékletű szupravezetők Mössbauer-spektrumai [Kuz-14].

A 6.4. ábrán láthatók a (Tl,Pb)-1223, (Bi,Pb)-2223, (Tl,Bi)-1223 és (Hg,Pb)-1223 típusú szupravezetők tipikus  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer-spektrumai. A spektrumok széles hőmérséklettartományban ellentmondásmentesen két dublettre bonthatók fel. A dubletteket a vezetési rétegekben lévő, két különböző oxigénkoordinációban található Cu helyeket elfoglaló Fe atomokhoz rendelték. A nagyobb kvadrupólus felhasadással ( $1,18\text{--}1,64\text{ mm s}^{-1}$ ) rendelkező dublettet az elválasztó Ca rétegek között lévő síknégyszeresen oxigénkoordinált Cu-t helyettesítő Fe atomokkal társították. A kisebb kvadrupólus felhasadással ( $0,52\text{--}0,93\text{ mm s}^{-1}$ ) rendelkező, valamint kisebb területjárulékú dublettet az elválasztó Ca rétegek és a térkitöltő Sr(Ba)-O rétegek között lévő ötös oxigénkoordinált Cu helyén lévő Fe atomokhoz rendelték hozzá. Megállapították, hogy valamennyi kuprát szupravezetőben a vezetési rétegben lévő Cu helyet elfoglaló Fe atomokat egy  $0,22\text{--}0,27\text{ mm s}^{-1}$  izomereltolódás jellemzi, ami a Cu-t elfoglaló Fe atom helyén azonos elektronsűrűséget tükröz ezekben a kerámiákban [Kuz-12, Kuz-13, Kuz-14, Kuz-15].



6.5. ábra. A nagyenergiájú nehézion besugárzás által keltett látens nyomok átmérőjének függése az elektronfégezési erőtl, különböző magashőmérsékleti szupravezető mintákra vonatkozóan [Zhu-1].

A magashőmérsékleti szupravezetők technológiai alkalmazásának a szempontjából a szupravezetés átmeneti hőmérséklete mellett különösen fontos a kritikus

áramsűrűség értékének a növelése. Nem sokkal a magashőmérsékleti szupravezetés felfedezése után kimutatták, hogy a neutron [Cost-1, Ume-1], valamint a nagyenergiájú nehézion besugárzás [Bou-1] jelentősen meg tudja növelni a kritikus áramsűrűség értékét. Ennek következményeként széleskörű kutatásokat végeztek, amelyek a különféle elemi részecskék (neutron [Dou-1, Ogi-1, Ter-1], proton [Chu-1, Cou-1, Gap-1, Sen-2, Wu-1]) vagy a nagyenergiájú nehézion besugárzásnak a különféle szupravezető fázisokban (YBCO [Civ-1, Dev-1, Hen-1, Kha-1, Marh-1, Sze-11], Bi-2212 [Ger-1, Heb-1, Heb-2, Ogi-2, Ogi-3, Pro-1, Ruy-1, Sim-1, Ter-2], Bi-2223 [Band-1, Bane-1, Bane-2, Ike-1, Ike-2, Ike-3, Koh-1, Sen-1, Zhu-1]) fellépő hatásának a tanulmányozására irányultak. A kutatások azt mutatták, hogy a kritikus áramsűrűség értéke nő a besugárzás dóziséval egy küszöbdózis eléréséig, ami felett a szupravezető tulajdonságok megszűnése tapasztalható a szerkezet nagymértékű roncsolásának a következtében. Ez a küszöbdózis a nagyenergiájú nehézion besugárzás esetében a  $10^{10}$ - $10^{11}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  tartományban van. A kritikus áramsűrűség értékének a növekedését a mágneses vortexeknek [Sol-1] a nagyenergiájú nehézion besugárzás által bevitt henger alakú, kolumnáris hibákon való rögzülésének tulajdonították, amelyek a termikus spike-ok hatására lépnek fel [Hen-2, Sze-11].

A Bi-2223 típusú szupravezetők nagyenergiájú nehézion besugárzásának a tanulmányozása azt mutatta, hogy az  $ab$  sík mentén irányuló besugárzás jóval több kolumnáris hibát eredményez, mint a  $c$  tengely irányában történő besugárzás, ami anizotropikus hővezetésre utal ezekben a kuprátokban. A sugárzás által bevitt kolumnáris hibák átmérője nőtt az elektronfékezési erő értékével (6.5. ábra). A kolumnáris hibák részletesebb tanulmányozása azt mutatta, hogy a hibák belsejében a kation összetétel megegyezik a környező kristályos mátrix összetételével, míg az oxigén koncentráció alacsonyabb attól [Zhu-1].

## 7. Kérdésfelvetés

Kutatásaink során a nagyenergiájú nehézion besugárzás hatását vizsgáltuk, elsősorban a Mössbauer-spektroszkópia segítségével, párologtatással előállított 50%Fe-25%Ni-25%Cr összetételű multirétegekben, elektrokémiai úton előállított amorf 8%Fe-3%Ni-89%Cr, kristályos  $\alpha$ -Fe és amorf 48%Sn-23%Co-29%Fe vékonyrétegekben, valamint  $(\text{Bi}_{0,93}\text{Pb}_{0,17})_2\text{Sr}_{1,9}\text{Ca}_{2,05}(\text{Cu}_{1,02}\text{Fe}_{0,01})_3\text{O}_y$  Bi-2223 típusú magashőmérsékleti szupravezetőkben. A következő fő kérdésekre kerestük a választ:

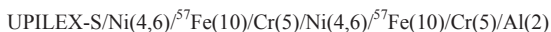
1. Lehetséges-e a nagyenergiájú nehézion besugárzás segítségével metastabilis amorf ferromágneses és paramágneses fázisokból álló Fe-Ni-Cr ötvözetet előállítani a megfelelő összetételű párologtatott multirétegekben?
2. Milyen módon hat a nagyenergiájú nehézion besugárzás a paramágneses és amorf állapotú, elektrokémiai úton előállított Fe-Ni-Cr ötvözetek fázisösszetételére és rövidtávú kémiai rendezettségére?
3. Előállítható-e ferromágneses amorf állapotú Fe az elektrokémiai úton előállított kristályos állapotú ferromágneses  $\alpha$ -Fe bevonatokban a nagyenergiájú nehézionokkal történő besugárzás hatására? Ha igen, úgy milyen összefüggés van a Fe amorfizációjának mértéke és a besugárzás dózisa, valamint az ionok energiája és tömege között?
4. Milyen módon hat a különböző energiájú és tömegű nagyenergiájú nehézionokkal történő besugárzás az elektrokémiai úton előállított, új típusú, ferromágneses Sn-Co-Fe amorf bevonatok fázisösszetételére és rövidtávú kémiai rendezettségére?
5. Milyen módon hat a nagyenergiájú nehézion besugárzás a Bi-2223 típusú magashőmérsékleti szupravezetők Ca és Sr-O rétegei közötti vezetési síkjában lévő rézatomok ötös és négyes oxigénkoordinációjú mikrokörnyezeteire? Van-e – a Mössbauer-spektroszkópia segítségével felderíthető – eltérés a piramisos oxigénkoordinációjú –  $^{57}\text{Fe}$  atomokkal helyettesített – réz apikális oxigénnel alkotott és síkbeli oxigénnel alkotott kémiai kötése között?

## 8. Kísérleti eljárások

### 8.1. Mintaelőállítás

#### 8.1.1. Párolgatott Fe-Ni-Cr multirétegek

Az 50%Fe-25%Ni-25%Cr összetételű párolgatott multirétegek Olaszországban készültek a Trentói Egyetemen. Az egyes rétegek elektron ágyú segítségével voltak felpárolgatva  $6 \times 10^{-6}$  Pa vákuumban, az alábbi sorrendben:



ahol a számok a zárójelekben a feltüntetett fémes rétegek vastagságát adják nanométerben. A hordozóként használt UPILEX-S kitűnő hőálló tulajdonságokkal rendelkező poliimid lemez, amelyet az Ube Industries gyártott Japánban. A vas rétegek  $^{57}\text{Fe}$  izotópból álltak a Mössbauer-spektroszkópiai mérések hatékonyabb elvégzésének érdekében. A külső alumínium réteg a minták oxidáció elleni védelmére volt felpárolgatva.

A besugárzott minták hőkezelése kvarc csökemencében történt izotermikusan 723 K és 873 K hőmérsékleteken 3 órán keresztül,  $10^{-3}$  Pa vákuumban.

#### 8.1.2. Elektrokémiai úton előállított Fe-Ni-Cr bevonatok

Az elektrokémiai úton előállított Fe-Ni-Cr ötvözet bevonatok a Glasgow Caledonai Egyetemen készültek Skóciában. Az ottani kollégáknak sikerült olyan elektrokémiai eljárást találniuk [Sha-1, Wat-1], aminek révén kiváló, a rozsdamentes acélhoz viszonyítva jobb mechanikai és korrózióálló tulajdonságokkal rendelkező, homogén és kellően vastag Fe-Ni-Cr ötvözeteket lehetett előállítani a rozsdamentes acélnak megfelelő összetételnél szélesebb összetétel-tartományban.

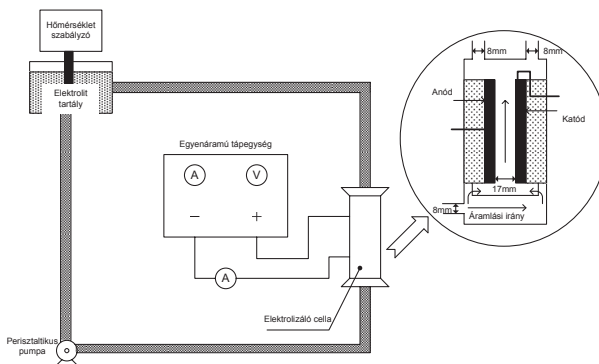
Ennek az eljárásnak a kulcs eleme a leválasztás során, a katód felületén leváló Cr(II) ionok mennyiségének a szabályozása, amit elsődlegesen az elektrolit folyamatos,

nagysebességű áramoltatása révén oldottak meg. Így megfelelő vastagságú, jó minőségű és homogén összetételű Fe-Ni-Cr ötvözet bevonatokat tudtak leválasztani.

Az általunk vizsgált bevonatok összetétele 8%Fe-3%Ni-89%Cr volt. Az elektrolit összetételét, valamint az elektrokémiai leválasztás paramétereit a 8.1. táblázatban foglaltuk össze, az elektrolit folyamatos áramoltatását használó leválasztó rendszer vázlatos rajza a 8.1. ábrán látható.

**8.1. táblázat.** A Fe-Ni-Cr bevonatok elektrokémiai előállításának a paramétereit.

Az elektrokémiai leválasztás paramétereit		Az elektrolit összetétele	
Leválasztási idő	5 perc	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$0,80 \text{ mol l}^{-1}$
Elektrolit hőmérséklet	$20^\circ\text{C}$	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$0,20 \text{ mol l}^{-1}$
Áramoltatási sebesség	$0,67 \text{ m s}^{-1}$	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$0,05 \text{ mol l}^{-1}$
Anód ( $40 \times 60 \text{ mm}$ )	Grafit	$\text{NaCl}$	$0,50 \text{ mol l}^{-1}$
Katód ( $30 \times 10 \text{ mm}$ )	Réz	$\text{NH}_4\text{Cl}$	$0,50 \text{ mol l}^{-1}$
Áramsűrűség	$40 \text{ A dm}^{-2}$	$\text{B}(\text{OH})_3$	$0,15 \text{ mol l}^{-1}$
pH	7,0	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$0,45 \text{ mol l}^{-1}$
		Glicin	$1,00 \text{ mol l}^{-1}$



**8.1. ábra.** A Fe-Ni-Cr bevonatok elektrokémiai előállításánál használt leválasztási rendszer vázlatos rajza.

### 8.1.3. Elektrokémiai úton előállított Fe bevonatok

Az elektrokémiai úton előállított Fe-Ni-Cr ötvözet bevonatoktól eltérően az elektrokémiai úton előállított Fe bevonatok statikus elektrolitot alkalmazó technikával készültek a Glasgow Caledoniai Egyetemen Skóciában. Komplexképzőként nátrium-glukonátot ( $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7\text{Na}$ ) alkalmaztak, amely egy nem mérgező, környezetbarát, valamint olcsó vegyület. Az elektrolit stabilitásának növelésére peptont használtak. Így a Fe bevonatok előállításánál alkalmazott elektrolit összetétele a következő volt: 0,2M  $\text{FeSO}_4$ , 120 g l<sup>-1</sup> Na-glukonát és 0,1 g l<sup>-1</sup> pepton. Az elektrolit pH-ját NaOH vagy HCl hozzáadásával 7,0-ra állították be. Katódként (99,9% tisztaságú) rezet alkalmaztak 4 cm<sup>2</sup> munkafelülettel, míg anódként nagy sűrűségű grafitot, amely 20 cm<sup>2</sup> munkafelülettel rendelkezett. Ezek mellett egy 4M KCl-dal töltött Ag/AgCl referencia elektródot is elhelyeztek a cellában, amelynek térfogata 375 ml volt. Az elektrolizishez kételektródos rendszert alkalmaztak galvanosztatiszikus módban, 300 ml elektrolit felhasználásával. Az áramerősség értéke 2 A dm<sup>-2</sup>, míg a leválasztási idő 20 perc volt. Az anód és a katód egymással párhuzamosan, a cella alapjára merőlegesen voltak elhelyezve annak érdekében, hogy biztosítsák az egyenletes árameloszlást az elektródok felületén. A bevonatokat 60 °C hőmérsékleten választották le. Az elektrolit hőmérsékletét termosztáttal 1 °C-on belül tartották. Az így leválasztott Fe bevonatok vastagsága 2,92 μm volt.

### 8.1.4. Elektrokémiai úton előállított Sn-Co-Fe bevonatok

Az elektrokémiai úton előállított Fe bevonatokhoz hasonlóan az elektrokémiai úton előállított Sn-Co-Fe bevonatok is statikus elektrolitot alkalmazó technikával készültek a Glasgow Caledoniai Egyetemen Skóciában. A leválasztáshoz ugyanazt a cellát és ugyanazokat az elektródokat használták fel, mint a Fe bevonatok esetében, a különbségek az elektrolit összetételében és a leválasztási paraméterek értékeiben voltak, amelyek az 8.2. táblázatban láthatók. Az így leválasztott Sn-Co-Fe bevonatok összetétele 47,56% Sn, 22,89% Co, 29,55 Fe és vastagságuk 3,96 μm volt.



**8.2. táblázat.** Az Sn-Co-Fe bevonatok elektrokémiai előállításának a paraméterei.

Az elektrokémiai leválasztás paraméterei		Az elektrolyt összetétele	
Leválasztási idő	20 perc	SnSO <sub>4</sub>	0,02 mol l <sup>-1</sup>
Elektrolit hőmérséklet	60 °C	CoSO <sub>4</sub>	0,09 mol l <sup>-1</sup>
Anód (40×60 mm)	Grafít	FeSO <sub>4</sub>	0,09 mol l <sup>-1</sup>
Katód (30×10 mm)	Réz	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>7</sub> Na	120 g l <sup>-1</sup>
Áramsűrűség	1 A dm <sup>-2</sup>	Pepton	0,10 g l <sup>-1</sup>
pH	7,0		

### 8.1.5. Bi-2223 típusú magashőmérsékleti szupravezetők

A  $(\text{Bi}_{0,93}\text{Pb}_{0,17})_2\text{Sr}_{1,9}\text{Ca}_{2,05}(\text{Cu}_{1,02}\text{Fe}_{0,01})_3\text{O}_y$  összetételű Bi-2223 típusú magashőmérsékleti szupravezető minták a linzi Kepler Egyetemen állították elő szintereléssel, sztöchiometrikusan bemért prekursor oxidokból szol-gél módszerrel. A  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  és  $^{57}\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  prekursor oxidok sztöchiometrikus mennyiségének megfelelő keveréket ecetsav 33%-os vizes oldatában elegyítették, és utána az oldatot egy óra hosszat forralták.  $\text{NH}_3$  és tartársav hozzáadása után az oldatot gél képződéséig sűrítették melegítéssel. A gélét vákuumban 4 óra hosszat szárították, ezt követően 1073 K hőmérsékleten 24 órán keresztül kalcinálták. A felfűtési sebesség  $1 \text{ K min}^{-1}$  volt. Az így kapott prekursor anyagot 1 GPa nyomással pasztillázták. Ezeket a pasztillákat 1133 K hőmérsékleten 100 óra hosszat szinterelték levegőn. A szinterelt mintákat ezután még kétszer újratömörítették és újraszinterelték 1133 K hőmérsékleten 30 órán át. Annak érdekében, hogy elősegítsék a 2223 fázis képződését, a sztöchiometrikus összetételt kismértékben meghaladó Ca, Pb és Cu mennyiségeket használtak, miáltal gyakorlatilag egy tiszta Bi-2223 szupravezető fázis előállítása vált lehetővé.

## 8.2. A nagyenergiájú nehézion besugárzás

A nagyenergiájú nehézion besugárzásokat a dubnai Egyesített Atommagkutató Intézet Magreakciók Laboratóriumában működő U-400 izokron nehézion ciklotronnal

végeztük. Az U-400 ciklotronnal, amelyet 1978-ban helyeztek üzembe, az  $A=4-209$  tömegszámú ionok  $3-26 \text{ MeV u}^{-1}$  energiára gyorsíthatók. A ciklotron átmérője 4 m és a gyorsítható ionok maximális energiája a  $625Z^2/A \text{ MeV}$ , ahol  $Z$  a gyorsított ion töltése [Oga-1].

Az U-400 ciklotron 10A jelű csatornája zömében magyar fejlesztésű nyalábvezetési és diagnosztikai egységekkel felszerelt. Itt jól kézben tartható nyalábparaméterekkel végezhető fémek, félvezetők és szigetelők ionbesugárzása. A besugározható felület nagysága  $32 \text{ cm}^2$ . Ezen a felületen helyezhetők el a besugárzásra szánt minták. Esetünkben a besugárzások szobahőmérsékleten történtek, és a minták ezüst ragasztóval alumínium tartóra voltak erősítve. A mintatartó vízzel hűthető. Az ion fluxust alacsony szinten tartották ( $\sim 10^9 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ), így a minták átlagos hőmérséklet növekedése a besugárzás alatt nem haladta meg a 10-15 fokot. A mintatartó a besugárzás alatt  $10^{-3} \text{ Pa}$  nagyságú vákuumtérben helyezkedik el. Az ionnyalábot a nyalábra merőleges síkban, két egymásra merőleges irányban, egymástól függetlenül, széles tartományban pásztázták a minták felületén a nyaláb homogén eloszlásának érdekében. Az ionnyaláb árama  $0,5 \mu\text{A cm}^{-2}$  volt, és Faraday-csészével mérték. A besugárzás dózisát korszerű számítástechnikai és elektronikai egységekből felépített adatgyűjtő és vezérlő rendszerrel mérték.

Az általunk vizsgált mintákat az alábbi ionok és dózisok alkalmazásával sugároztuk be:

a. párologtatott Fe-Ni-Cr multirétegek:  $246 \text{ MeV}$  energiájú  $^{86}\text{Kr}^{8+}$  ionok,  $1 \times 10^{14} \text{ ion cm}^{-2}$  és  $3 \times 10^{14} \text{ ion cm}^{-2}$  dózissal;

b. elektrokémiai úton előállított Fe-Ni-Cr bevonatok:  $246 \text{ MeV}$  energiájú  $^{86}\text{Kr}^{8+}$  ionok,  $1 \times 10^{13} \text{ ion cm}^{-2}$ ,  $5 \times 10^{13} \text{ ion cm}^{-2}$  és  $1 \times 10^{14} \text{ ion cm}^{-2}$  dózissal;

c. elektrokémiai úton előállított Fe bevonatok:  $246 \text{ MeV}$  energiájú  $^{86}\text{Kr}^{8+}$  ionok,  $1 \times 10^{13} \text{ ion cm}^{-2}$  és  $1 \times 10^{14} \text{ ion cm}^{-2}$  dózissal, valamint  $710 \text{ MeV}$  energiájú  $^{209}\text{Bi}^{51+}$  ionok,  $1 \times 10^{13} \text{ ion cm}^{-2}$  dózissal;

d. elektrokémiai úton előállított Sn-Co-Fe bevonatok:  $246 \text{ MeV}$  energiájú  $^{86}\text{Kr}^{8+}$  ionok,  $5 \times 10^{13} \text{ ion cm}^{-2}$  dózissal, valamint  $710 \text{ MeV}$  energiájú  $^{209}\text{Bi}^{51+}$  ionok,  $1 \times 10^{13} \text{ ion cm}^{-2}$  dózissal;

e.  $(\text{Bi}_{0,93}\text{Pb}_{0,17})_2\text{Sr}_{1,9}\text{Ca}_{2,05}(\text{Cu}_{1,02}\text{Fe}_{0,01})_3\text{O}_y$  összetételű Bi-2223 típusú magashőmérsékleti szupravezető: 246 MeV energiájú  $^{86}\text{Kr}^{8+}$  ionok,  $1 \times 10^{11}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  dózissal.

### 8.3. Vizsgálati módszerek

#### 8.3.1. A Mössbauer-spektroszkópia

Az 1958-ban Rudolf Mössbauer által felfedezett effektus [Mos-1], az atommagok visszalökődésmentes magrezonancia fluoreszcenciája, 13-15 nagyságrend pontosságú energiamérést tesz lehetővé. Az atommagok és az elektronok közötti hiperfinom kölcsönhatások mérésével információt kaphatunk a lokális elekton- és spinsűrűségről, valamint az effektív mágneses indukcióról, ami a Mössbauer-spektroszkópiát rendkívül sok tudományterületen teszi alkalmazhatóvá [Banc-1, Dan-1, Dic-1, Gon-1, Gre-1, Her-1, May-1, Ste-1, Ver-2, Ver-3, Ver-4].

Mössbauer-effektus történik, amikor egy atommag a gerjesztett állapotából az alapállapotba való átmenete esetén a gerjesztett állapot és az alapállapot közötti energiakülönbségnek megfelelő energiájú  $\gamma$ -sugárzást bocsát ki, ami egy másik ugyanilyen típusú, de alapállapotban lévő atommagban rezonanciaszerűen, nagy hatáskeresztmetszettel elnyelődik úgy, hogy az ezáltal a gerjesztett állapotába kerül.

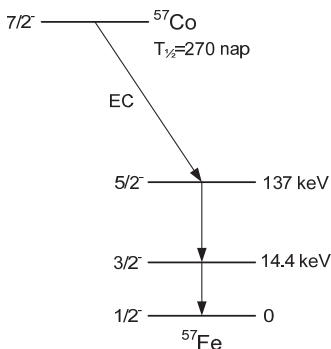
A Mössbauer-effektus valószínűsége, a Mössbauer-Lamb vagy  $f$ -faktor, leírható a következő képlettel [Ver-5]

$$f = \exp\left(-k^2 \langle x^2 \rangle_T\right) = \exp\left(-\frac{\langle x^2 \rangle_T}{\lambda^2}\right) = \exp\left(-\frac{E_0^2}{\hbar^2 c^2} \langle x^2 \rangle_T\right) = \exp\left(-\frac{2ME_R}{\hbar^2} \langle x^2 \rangle_T\right), \quad (8.1)$$

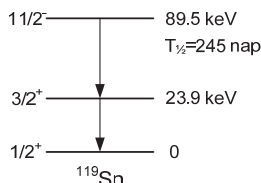
ahol  $k/(2\pi)$  a  $\gamma$ -sugárzás hullámszáma,  $x$  a rácsrezgés amplitúdója,  $\lambda$  a  $\gamma$ -sugárzás hullámhossza,  $E_0 = E_g - E_a$  a  $\gamma$ -sugárzás energiája,  $M$  a mag tömege,  $E_R = E_0^2/(2Mc^2)$  a visszalökődési energia,  $\hbar$  a Planck állandó  $2\pi$ -ed része és  $c$  a fénysebesség. Ebből látható,

hogy a Mössbauer-effektus valószínűsége nő a  $\gamma$ -sugárzás energiájának, valamint a hőmérséklet csökkenésével.

A Mössbauer-effektus valószínűsége lényegesen eltérő az elemek különböző izotópjaira vonatkozóan. Általában a legnagyobb  $f$ -faktorú és leggyakrabban alkalmazott Mössbauer-izotópok a  $^{57}\text{Fe}$  ( $E_0 = 14,4 \text{ keV}$ ) és  $^{119}\text{Sn}$  ( $E_0 = 23,9 \text{ keV}$ ), amelyek bomlássémái a 8.2-8.3. ábrákon láthatók.

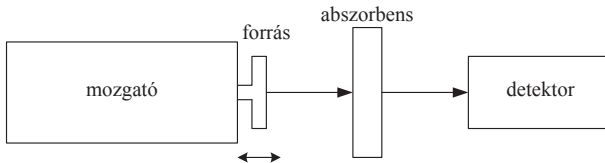


**8.2. ábra.** A  $^{57}\text{Co}$  bomlássémája [Scha-1].



**8.3. ábra.** Az  $^{119}\text{Sn}$  bomlássémája [Scha-1].

Transzmissziós geometria esetén a Mössbauer-spektrum mérésének elvét és alapvető elrendezését mutatja a 8.4. ábra, ahol a forrásból kibocsátott, az abszorbensen áteresztett  $\gamma$ -sugárzás intenzitását mérjük az abszorbens mögött elhelyezett detektorral. A rezonanciaabszorpció detektálásának feltétele, hogy a forrásból kijövő  $\gamma$ -sugárzás energia-eloszlása az abszorbensben abszorbeálható  $\gamma$ -sugárzás energia-eloszlásával (részleges vagy teljes) átfedésben legyen. A forrásnak az abszorbenshez képest történő (viszonylag kis sebességgel, néhány  $\text{mm s}^{-1}$ ) mozgatásával módosítjuk a forrásból kibocsátott  $\gamma$ -sugárzás energiáját a Doppler-effektus révén, és ezzel letapogatjuk az abszorbeálható  $\gamma$ -sugárzás energia-eloszlását. A mozgatási (Doppler) sebesség függvényében mért beütésszám-görbe a Mössbauer-spektrum [Gre-1].



**8.4. ábra.** A transmissziós Mössbauer-mérés vázlatos rajza. [Dic-1].

A Mössbauer-spektrum vonal kiszámításakor figyelembe kell venni, hogy mind az abszorbensben, mind a forrásban egyidejűleg rezonancia- és nem-rezonancia abszorpció is történik. Általános esetben az áteresztett intenzitás az úgynevezett transmissziós integrállal adható meg [Ver-5]

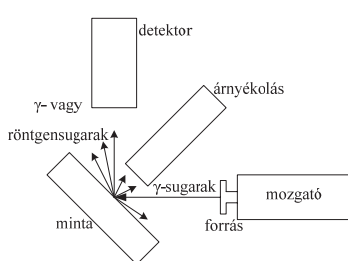
$$T(u) = \left\{ 1 - f_s + \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\frac{\Gamma f_s}{2\pi}}{(E - E_0)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} \exp \left( - \frac{\tau_A \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}{\left[ E - E_0 \left(1 - \frac{u}{c}\right) \right]^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} \right) dE \right\} \exp(-\mu_A d_A), \quad (8.2)$$

ahol  $\tau_A = f_A n_A a_A d_A \sigma_0$  az abszorbens effektív vastagság,  $f_s$  és  $f_A$  a forrás és az abszorbens Mössbauer–Lamb-faktora,  $d_A$  az abszorbens vastagsága,  $\sigma_0$  a maximális rezonanciaabszorpció hatáskeresztmetszet,  $n_A$  a Mössbauer-izotóp koncentrációja az abszorbensben,  $a_A$  Mössbauer-izotóp előfordulási hányada,  $\Gamma$  a vonal félértékszélessége,  $\mu_A$  az atomi abszorpció együttható és  $u$  a mozgási sebesség. Vékony abszorbens ( $\tau_A < 0,1$ ) esetén, ami vizsgálatainknál teljesült, a fenti kifejezés Lorentz-görbével írható le [Ver-2].

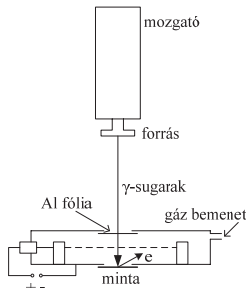
A Mössbauer-spektrum mérésének egy másik módja, ami felületek vizsgálatánál előnyösen alkalmazható, az, hogy reflexiós geometriában mérjük a visszaszórt  $\gamma$ , röntgensugárzás vagy a konverzióelektronok intenzitását (8.5-8.6. ábrák). A konverzióelektronok detektálása esetében a minta felületéről  $\sim 0,2 \mu\text{m}$  mélységből kapunk információt [Ver-5].

A Mössbauer-spektrumot a Mössbauer-paraméterek jellemzik. Ezek közül az izomereltolódás, a kvadrupólus felhasadás és a mágneses felhasadás az atommagok és

elektronok közötti elektromos monopólus, elektromos kvadrupólus és mágneses dipólus (hiperfinom) kölcsönhatásokkal kapcsolatosak. A  $^{57}\text{Fe}$  mérések esetén a hiperfinom kölcsönhatásoknak megfelelő Mössbauer-paraméterek, az azokra vonatkozó legegyszerűbb képletek, a forrásra és abszorbensre vonatkozó magenergia nivók, valamint a vázlatos Mössbauer-spektrumok a 8.3. táblázatban láthatók.



**8.5. ábra.** A reflexiós geometriában végzett Mössbauer-mérés vázlatos rajza [Ver-5].



**8.6. ábra.** A konverzióelektron Mössbauer-mérés vázlatos rajza [Ver-5].

Az izomereltolódás a  $\delta_c$  kémiai izomereltolódás és a  $\delta_{SD}$  másodrendű Doppler eltolódás összege. A kémiai izomereltolódás a mag és az elektronok közötti elektromos monopólus kölcsönhatás következménye. A legegyszerűbb esetben a kémiai izomereltolódás a forrás és abszorbens atommagjai helyén lévő  $s$ -elektronok sűrűségének a különbségével,  $\Delta|\Psi(0)|^2$ -tel arányos (8.3. táblázat), ahol a  $\beta$  arányossági tényező számos faktort foglal magába, többek között a mag gerjesztett és alapállapota közötti relatív magsugár változást [Banc-1]. A másodrendű Doppler-eltolódás, vagy hőmérsékleti eltolódás a rácsrezgések  $\langle u^2 \rangle$  sebességnégyzet átlagával arányos [May-1]. Az izomereltolódás révén, többek között a Mössbauer-magok oxidációs és spin állapotáról, a kémiai kötések jellegéről és szimmetriájáról, valamint spinpolarizációs hatásokról kaphatunk információt.

A  $\Delta$  kvadrupólus felhasadás a magokat körülvevő vegyérték elektronoktól és a szomszédatomok rácsbeli elhelyezkedéséből eredő inhomogén elektromos térben

létrejövő elektromos kvadrupólus kölcsönhatás következménye. A kölcsönhatás a mag  $Q$  kvadrupólus nyomatékától, valamint a  $V_{zz}$  legnagyobb főtengely komponenssel és az  $\eta$  aszimmetria paraméterrel meghatározott elektromos térgradienstől függ (8.3. táblázat) [Gre-1]. A kvadrupólus felhasadásból többek között a kémiai kötések jellegére, oxidációs és spin állapotokra, valamint a Mössbauer-magok környezetében lévő atomok eloszlására és elhelyezkedésüknek a szimmetriájára vonatkozóan nyerhetünk ismereteket.

**8.3. táblázat.** A Mössbauer-paraméterek, az azokra  $^{57}\text{Fe}$  esetében vonatkozó magenergia nivók, valamint Mössbauer-spektrumok vázlatos rajzai [Kuz-16].

Paraméter	<i>Képlet</i>	$^{57}\text{Fe}$ energianívó diagram Forrás (S)      Abszorbens (A)	Sematikus Mössbauer-spektrum
Kémiai izomereftolódás	$\delta_c \propto \Delta E_{\text{IS}} = \beta \Delta  \psi(0) ^2$		
Másodrendű Doppler-eltolódás	$\delta_{\text{SOD}} \propto \Delta E_{\text{SOD}} = -\frac{\langle u^2 \rangle}{2c^2} E_0$		
Kvadrupólus felhasadás	$\Delta \propto \Delta E_Q = \frac{1}{2} eQV_{zz} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}$		
Mágneses felhasadás	$\Delta_m \propto \Delta E_m = -g_I \mu_N B$		
Vonalszélesség	$W \geq W_0 \propto 2\Gamma = 2 \frac{\hbar \ln 2}{T_{1/2}}$		

A  $\Delta_m$  mágneses felhasadás a mag helyén lévő belső  $B$  mágneses tér által okozott kölcsönhatás következtében a magenergia nivók Zeeman-felhasadásából származik. Így a mágneses felhasadás a belső mágneses térrel arányos (8.3. táblázat), ahol az arányossági tényezők  $g_I$  a mag Lande faktora és  $\mu_N$  a mag magneton [Gre-1]. A mágneses

felhasadásból mindenekelőtt a Mössbauer-magok helyén lévő belső mágneses tér határozható meg. Vastartalmú ötvözetekben az ötvözőelemek hatására a vasatomok helyén megváltozik a mágneses tér, döntően a vezetési elektronpolarizáció következtében. A térváltozás additív és attól függ, hogy az ötvözőelemek a vasatom hányadik koordinációs szférájában vannak, amiből az ötvözőelemek eloszlásának az ismeretében a koncentráció becsülhető meg [Ver-2].

A mágnesesen felhasadt Mössbauer-spektrum vonalainak a relatív területe az egyes magenergia állapotok közötti átmeneti valószínűséggel kapcsolatos [Kuz-16]. A vonalak relatív területek szögfüggése az átmeneti valószínűségek szögfüggéséből következik. A belső mágneses tér irányának véletlenszerű eloszlása esetén, ami egy izotrop esetnek felel meg, például egy pormintában, a  $\gamma$ -sugárzás irányának a mágneses tér irányával bezárt  $\theta$  szögfüggése kiátlagolódik és a szextet vonalainak a területaránya  $A_1:A_2:A_3:A_4:A_5:A_6 = 3:2:1:1:2:3$  lesz. Mágneses anizotropia esetében, a szextet 2-es és 5-ös vonalának az 1-es és 6-os vonalához viszonyított területaránya [Ver-5]

$$\frac{A_{2,5}}{A_{1,6}} = \frac{4 \sin^2 \theta}{3(1 + \cos^2 \theta)}, \quad (8.3)$$

amiből az anizotropia mértékére lehet következtetni. Például, ferromágneses vékonyrétegekben az alakanizotropia miatt a mágneses momentumok a réteg síkjával párhuzamosak, aminek a  $\theta = 90^\circ$  felel meg, az  $A_{2,5}/A_{1,6}$  vonalterületarány pedig 4/3.

A mag helyén lévő belső mágneses tér időbeli változása is tanulmányozható a Mössbauer-spektroszkópia segítségével. Ilyen eset a ferromágneses anyagok szemcseméretének egy kritikus méret alatti szuperparamágneses állapota, amikor egy paramágneses spinfluktuáció relaxációs folyamatát követhetjük nyomon [Ver-2]. Az adott szemcsemérethez tartozó térfogatnak megfelelő relaxációs időnek a hőmérsékletfüggése az alábbi képlettel fejezhető ki [Kuz-16]

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{2KV}{kT}, \quad (8.4)$$



ahol  $K$  az anizotropia állandó és  $V$  a szemcsetérfogat. A szuperparamágneses átmenethez tartozó kritikus relaxációs idő a magátmenet Larmor-frekvenciájának a reciproka, ami alatt a ferromágneses állapotra jellemző mágnesesen felhasadt spektrum egy paramágneses állapotra jellemző, a relaxációból adódó kiszélesedéssel rendelkező spektrummá omlik össze.

A Mössbauer-spektrumok vonalainak a  $W$  szélessége ideális esetben a  $\Gamma$  természetes vonalszélesség kétszerese (8.3. táblázat), ami a gerjesztett állapot bomlásának a  $T_{1/2}$  felezési idejétől függ [Banc-1].

A Mössbauer-mérések esetén a Mössbauer-magokat lokális próbaként alkalmazzuk, amelyek érzékenyen detektálják a Mössbauer-magok és a környezetük közötti hiperfinom kölcsönhatásokat. Mivel a hiperfinom kölcsönhatásokat alapvetően a magnál lévő elektronsűrűség és az inhomogén elektromos térgradiens, valamint a belső mágneses tér határozzák meg, a Mössbauer-spektrum helyről helyre változik a Mössbauer-atomok különböző mikrokörnyezeteiben, ahol ezek a mennyiségek különbözők. A Mössbauer-spektrumok a különböző mikrokörnyezetekben lévő atommagokhoz tartozó spektrumok szuperpozíciójából állnak, amelyek ujjenyomatszerűen jellemzik az egyes anyagokat. A Mössbauer-spektroszkópia segítségével végzett kvalitatív analízis során a Mössbauer-spektrum megfelelő alspektrumokra bontásával kapott paramétereket megfeleltetjük az egyes anyagoknak. Ehhez sok esetben a Mössbauer-paramétereknek a kísérleti változóktól (hőmérséklet, nyomás, külső mágneses tér, stb.) való függését vesszük figyelembe [Ver-5].

A Mössbauer-spektrumok alapján végzett mennyiségi analízis az egyes azonosított komponensek relatív vonalterületének a meghatározásán alapul, ami vékony abszorbens esetén [Kuz-16]

$$A \approx k\tau_A = k\sigma_0 d_A f_A n_A a_A, \quad (8.5)$$

ahol  $k$  egy állandó és  $\tau_A$  az abszorbens effektív vastagsága.

A besugárzott és besugárzatlan minták  $^{57}\text{Fe}$  és  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer-spektroszkópiai méréseit állandó gyorsulást alkalmazó WISSEL, RANGER és KFKI típusú Mössbauer-spektrométerekkel végeztük. A párologtatott és elektrokémiai úton előállított Fe-Ni-Cr

vékonyrétegek, elektrokémiai úton előállított Fe bevonatok, valamint az elektrokémiai úton előállított Sn-Co-Fe bevonatok spektrumait a konverzióelektron technika alkalmazásával vettük fel. A konverziós elektronok detektálása RANGER típusú detektorral történt, aminek a működtetéséhez 96%He + 4%CH<sub>4</sub> összetételű gázkeveréket használtunk. A Bi-2223 típusú magashőmérsékleti szupravezető minták spektrumait transzmissziós geometriában mértük. A  $\gamma$ -sugarak detektálása NaI(Tl) szcintillációs detektorral történt. Valamennyi mérést szobahőmérsékleten végeztük. A <sup>57</sup>Fe méréseknél 50 mCi aktivitású <sup>57</sup>Co(Rh) sugárforrásokat használtunk, míg az <sup>119</sup>Sn méréseket 16 mCi aktivitású Ca<sup>119m</sup>SnO<sub>3</sub> források alkalmazásával hajtottuk végre. A sebesség kalibrációja  $\alpha$ -Fe mérésekkel történt. Az izomereltolódásokat a <sup>57</sup>Fe spektrumok esetén  $\alpha$ -Fe-hoz, míg az <sup>119</sup>Sn spektrumoknál CaSnO<sub>3</sub>-hoz viszonyítva adtuk meg. Az egyes spektrumok mérése átlagosan 4-7 napot vett igénybe.

A Mössbauer-spektrumok kiértékeléséhez a MOSSWINN programot [Kle-1] használtuk. A spektrumok illesztése Lorentz-típusú görbékkel történt a legkisebb négyzetek módszere alapján, mivel mintáink kielégítették a vékony abszorbens követelményt. A számolásoknál az egyes Mössbauer-paraméterek átlagos hibája  $\pm 0,01$  mm/s az izomereltolódásra,  $\pm 0,02$  mm/s a kvadrupólus felhasadásra,  $\pm 0,1$  T a belső mágneses térre és  $\pm 2\%$  a relatív vonalterületekre vonatkozóan. Egyes esetekben a kvadrupólus felhasadás és belső mágneses tér eloszlásokat is kiszámoltuk a Hesse–Rübartsch-módszer [Hes-1] alapján.

### 8.3.2. A röntgendiffrakció

A röntgendiffrakció elve a Bragg-egyenleten [Gun-1] alapszik, ami a  $\theta$  szög alatt beeső  $\lambda$  hullámhosszú monokromatikus röntgensugárzás  $d$  rácssík távolsággal jellemzett kristályrácsra való diffrakciójának a feltételét szabja meg

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (8.6)$$

ahol  $n$  egész szám.

A pordiffrakciós méréseknél a diffraktált röntgensugárzás intenzitását mérjük a  $2\theta$  szög függvényében, amiből kiszámíthatók a minta kristályszerkezetére jellemző  $d$  rácscsík távolságok. Ezek, és a rács típusának az ismeretében meghatározhatók a rácscsillandók értékei. A köbös kristályrács esetében az  $a$  rácscsillandót a következő kifejezés alapján lehet kiszámítani [Barr-1]

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad (8.7)$$

ahol  $h$ ,  $k$  és  $l$  az adott síksereghez tartozó Miller indexek.

Az általunk vizsgált minták kristályszerkezetéhez tartozó rácsparamétereknek a meghatározására, a minták fázisanálízisére, valamint az esetlegesen fellépő amorf állapot kimutatására a besugárzás előtt és után pordiffrakciós méréseket végeztünk. A minták egy részét számítógép-vezérelt DRON-2 típusú diffraktométerrel,  $\text{CoK}_\alpha$  ( $\lambda = 0,1788965$  nm) sugárzás és bétaszűrés alkalmazásával mértük meg. A minták másik részét Philips X'Pert típusú diffraktométerrel,  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 0,1540562$  nm) sugárzás és monokromátor felhasználásával vizsgáltuk. Minden mérés szobahőmérsékleten történt  $\theta$ - $2\theta$  Bragg–Brentano-geometriát használó goniométeres berendezésben. Az egyes kristályszerkezetek azonosításához az ASTM adatbázist használtuk fel.

### 8.3.3. Egyéb vizsgálati módszerek

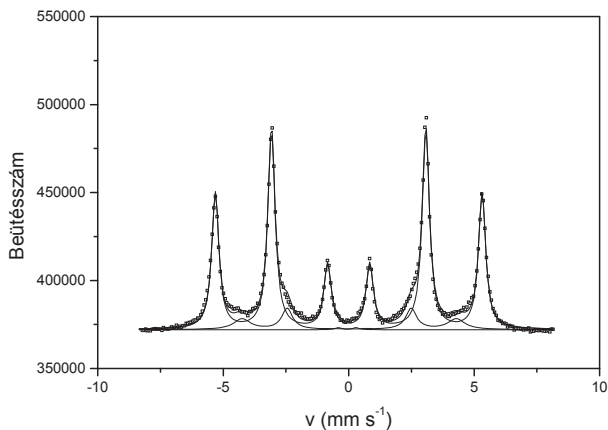
A mintákon végzett atomi erőmikroszkópos méréseket NT-MDT SOLVER PRO, valamint RHK Technology System 100 típusú berendezésekkel végeztük. A pásztázó elektronmikroszkópos méréseket Jeol JSM-6400 típusú készülékkel végeztük. A minták kémiai összetételét EDAX analízissel a Jeol JSM-6400 típusú elektronmikroszkópra felszerelt Tracer Northern TN 4000 EDS berendezéssel, valamint röntgenfluoreszcencia analízissel, Amptek Eclipse II röntgenscöből és Amptek XR-100CR detektorból álló készülékkel határoztuk meg.

## 9. Kísérleti eredmények és értékelésük

### 9.1. A nagyenergiájú nehézion besugárzás hatása Fe-Ni-Cr multirétegekben és elektrokémiai úton előállított bevonatokban

#### 9.1.1. Párolgatott Fe-Ni-Cr multirétegek

A besugárzatlan, valamint a 246 MeV energiával rendelkező Kr ionokkal,  $1 \times 10^{14}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  és  $3 \times 10^{14}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  dózissal besugárzott, párolgatott Fe-Ni-Cr multiréteg minták Mössbauer-spektrumai a 9.1-9.3. ábrákon láthatók. A Mössbauer-spektrumok paramétereit a 9.1. táblázatban foglaltuk össze.



9.1. ábra. A besugárzatlan, párolgatott Fe-Ni-Cr multiréteg minta Mössbauer-spektruma.

A besugárzatlan minta Mössbauer-spektrumát (9.1. ábra) két mágnesesen felhasadt alspektrumra, szextettre tudjuk felbontani. A nagyintenzitású, éles vonalakkal rendelkező szextett (1. szextett), amelynek hiperfinom mágneses tere  $B = 33$  T, a párolgatás során a Fe rétegekben kialakult  $\alpha$ -Fe-nak felel meg. A másik egy

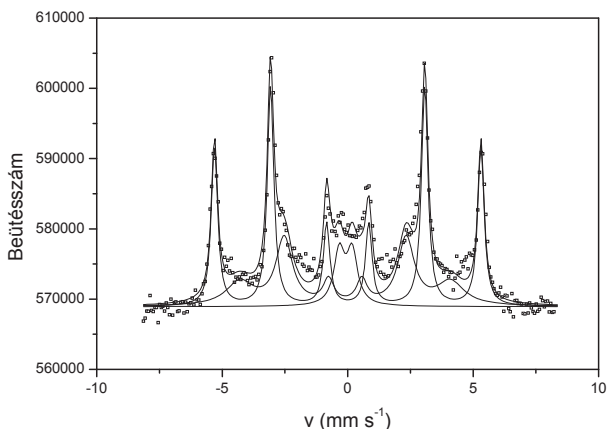
kisintenzitású, és jóval szélesebb vonalakkal rendelkező szextett által reprezentált komponens, amelynek hiperfinom mágneses tere  $B = 26,5$  T. E komponens kialakulásának okai a Fe, a Ni, valamint a Cr rétegek közötti határ effektusok, ezenkívül a Fe atomok környezetében a párologtatás alatt keletkező ponthibák és diszlokációk kristályrács torzító hatása.

**9.1. táblázat.** A besugárzatlan, valamint a 246 MeV energiájú Kr ionokkal, különböző dózissal besugárzott, párologtatott Fe-Ni-Cr multiréteg minták fő komponenseinek Mössbauer-paraméterei.

Mössbauer-paraméterek	Besugárzatlan minta	$1 \times 10^{14}$ ion $\text{cm}^{-2}$ dózissal besugárzott minta	$3 \times 10^{14}$ ion $\text{cm}^{-2}$ dózissal besugárzott minta
$\delta$ (dublett), $\text{mm s}^{-1}$	—	-0,08	-0,08
$A$ (dublett), $\text{mm s}^{-1}$	—	0,51	0,51
$\delta$ (1. szextett), $\text{mm s}^{-1}$	0,00	0,00	0,00
$B$ (1. szextett), T	33,0	33,0	33,0
$\delta$ (2. szextett), $\text{mm s}^{-1}$	—	-0,10	-0,10
$B$ (2. szextett), T	—	26,1	26,1
$A$ (dublett), %	—	10,2	23,9
$A$ (1. szextett), %	87,1	53,7	31,8
$A$ (2. szextett), %	—	36,1	44,2

Nagymértékű különbséget tapasztaltunk a besugárzatlan (9.1. ábra) és a különböző dózissal besugárzott minták (9.2-9.3 ábrák) Mössbauer-spektrumai között. A besugárzott minták Mössbauer-spektrumait két szextetre és egy dublettre bontottuk fel (9.1. táblázat). Az 1. szextett a Mössbauer-paraméterei alapján az  $\alpha$ -Fe-nak felel meg. Ez ugyanaz a komponens, ami a besugárzatlan minta spektrumában is jelen volt. A 2. szextett, egy igen széles vonalakkal ( $W = 1,31 \text{ mm s}^{-1}$ ), az  $\alpha$ -Fe-nál kisebb

izomereltolódással és mágneses térrel rendelkező, a besugárzás hatására fellépő új komponens. A besugárzás egy széles vonalakkal rendelkező ( $W = 0,51 \text{ mm s}^{-1}$ ), negatív izomereltolódású új dublett komponens is eredményezett. Az olyan, széles vonalakkal rendelkező alspektrumok, mint a besugárzott minták Mössbauer-spektrumain fellépő 2. szextett és dublett a nagymértékben rendezetlen mikrokristályos vagy amorf állapotban lévő Fe-Ni-Cr ötvözetekre jellemzők [Kuz-2]. Ezek a komponensek több olyan alspektrum szuperpozíciójának tekinthetők, amelyek kissé eltérő Fe atom mikrokörnyezetekhez tartoznak a nagymértékben rendezetlen mikrokristályos vagy amorf állapotban lévő Fe-Ni-Cr ötvözetekben. A 2. szextett esetében megfigyelt átlagos hiperfinom mágneses térnek az értéke megfeleltethető a multirétegre jellemző átlagos koncentrációhoz (50%Fe-25%Ni-25%Cr) tartozó, az ötvözőelemek véletlenszerű eloszlása [Nag-1] alapján becsülhető értéknek.

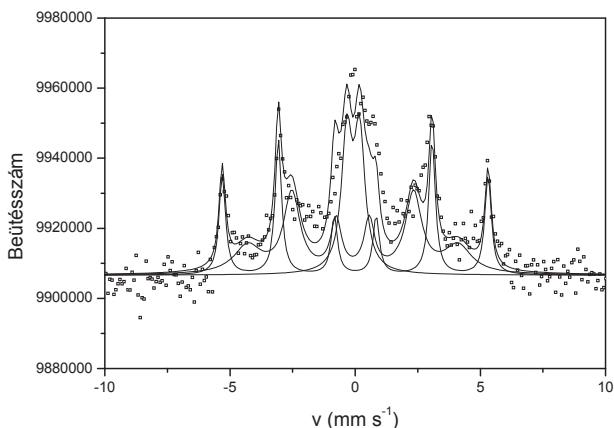


**9.2. ábra.** Az  $1 \times 10^{14} \text{ ion cm}^{-2}$  dózissal, 246 MeV energiájú Kr ionokkal besugárzott, párolgatott Fe-Ni-Cr multiréteg minta Mössbauer-spektruma.

Az új komponensek Mössbauer-paraméterei megegyeznek a korábban 100 keV energiájú Xe ionokkal besugárzott, párolgatott Fe-Ni-Cr multiréteg mintákban talált dublett és szextett paramétereivel [Per-1], aminek alapján ezeket a komponenseket

nagymértékben rendezetlen paramágneses (dublett), valamint ferromágneses (2. szextett) Fe-Ni-Cr ötvözet fázisoknak tulajdonítottuk.

A Mössbauer-spektroszkópiai eredményeink alapján megállapíthatjuk, hogy Fe-Ni-Cr ötvözet képződött a nagyenergiájú nehézion (246 MeV Kr) besugárzás hatására Fe-Ni-Cr párologtatott multirétegeken. A kialakult Fe-Ni-Cr ötvözet paramágneses és ferromágneses fázisokból áll. Ezek a fázisok nagymértékben rendezetlen szerkezetűek.



**9.3. ábra.** A  $3 \times 10^{14}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  dózissal, 246 MeV energiájú Kr ionokkal besugárzott, párologtatott Fe-Ni-Cr multiréteg minta Mössbauer-spektruma.

A Mössbauer-alspektrumok relatív vonalterületeinek az összehasonlításából (9.1. táblázat) megállapíthatjuk, hogy a ferromágneses fázis a domináns az ötvözetben.

A nagyenergiájú nehézionokkal besugárzott minták spektrumaiban nem látható az adott összetételnek megfelelő egyensúlyi állapotú, a hagyományos termikus olvasztás esetén kizárólagosan előálló paramágneses Fe-Ni-Cr ötvözetnek megfelelő szingulett [Kuz-5] komponens. Ez arra utal, hogy a besugárzás hatására képződött Fe-Ni-Cr ötvözet fázisok metastabilisak.

A Mössbauer-spektrumok összehasonlításából megállapíthatjuk, hogy míg a 100 keV energiájú Xe ionokkal  $2 \times 10^{16}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  dózissal történő besugárzás esetében [Per-1] a multiréteg teljesen átalakult metastabilis amorf Fe-Ni-Cr ötvözeté, addig a 246 MeV energiával rendelkező Kr ionoknál az átalakulás nem ment végbe teljesen az alkalmazott technikai feltételek mellett elérhető kisebb dózisoknál.

Az alkotóelemeiből álló Fe-Ni-Cr multirétegek ötvözteté váló átalakulása a nehézion besugárzás keverő hatásának tulajdonítható. Amíg a kisenergiájú Xe ion besugárzás esetében a keverési hatás háttérében álló domináns mechanizmus a besugárzó ionok és az anyag atomjai között fellépő ütközések, addig a nagyenergiájú Kr ionoknál az atomok elektronjainak a gerjesztése által kialakuló termikus spike-ok játsszák a fő szerepet (részletesebben ld. a 10. fejezetben).

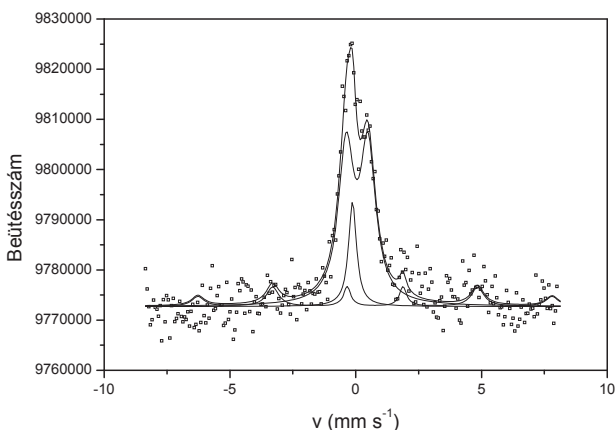
Mivel a nehézion besugárzás hatására bekövetkező keverés következtében az határréteg nagymértékben lecsökken, a besugárzatlan minta Mössbauer-spektrumában fellépő, a multiréteg egyes rétegei között lévő határfelületeknek tulajdonított, szextett komponens a besugárzott minták spektrumaiban elhanyagolhatónak találtuk.

A besugárzási dózis növelésével a paramágneses, valamint a ferromágneses Fe-Ni-Cr komponensek relatív vonalterületének a növekedése tapasztalható az  $\alpha$ -Fe relatív vonalterületének a rovására (9.1. táblázat). Ez a nagyenergiájú nehézion besugárzás hatására fellépő új ferromágneses és paramágneses Fe-Ni-Cr ötvözet fázisok kialakulásának a dóziszfüggőségét mutatja. Ugyanakkor a Mössbauer-spektrumokon jól látható, hogy mindkét besugárzási dózis esetében a ferromágneses komponens a domináns, ami megegyezik a korábban elektrokémiai úton előállított Fe-Ni-Cr bevonatokon kapott eredményekkel [Kuz-2].

A besugárzatlan, valamint a besugárzott minták Mössbauer-spektrumainak az összehasonlításából látható, hogy a besugárzás hatására a szextettek 2-es és 5-ös vonalának az 1-es és 6-os vonalakhoz viszonyított intenzitása lecsökken a dózis növekedésével, ami a doménszerkezet és a textúra megváltozásával kapcsolatos (részletesebben ld. a 10. fejezetben). Ez összhangban van a nagyenergiájú nehézion besugárzás hatására más anyagokon tapasztalt hasonló hatásokkal [Kop-1, Kuz-17, Tou-6].



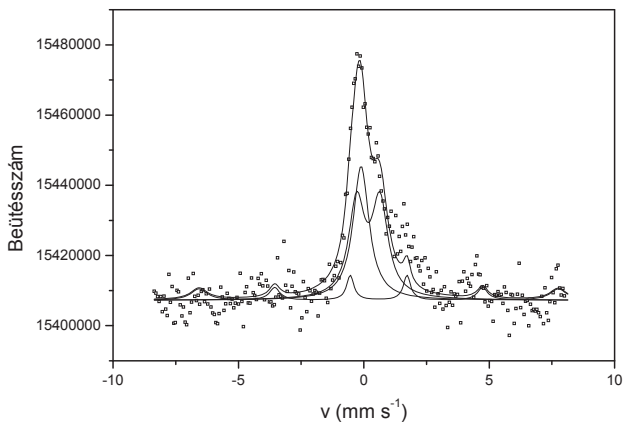
A nagyenergiájú nehézion besugárzás hatására fellépő új fázisok metastabilitásának a tanulmányozása céljából a  $3 \times 10^{14}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  dózissal, 246 MeV energiával rendelkező Kr ionokkal besugárzott mintát magashőmérsékletű hőkezeléseknek vetettük alá. A 9.4.-9.5. ábrákon láthatók a 723 K és a 873 K hőmérsékleten, 3 órán keresztül hőkezelt, párologtatott Fe-Ni-Cr multiréteg minták Mössbauer-spektrumai. A nem hőkezelt, valamint a két különböző hőmérsékleten hőkezelt minták Mössbauer-paramétereit a 9.2. táblázatban foglaltuk össze.



**9.4. ábra.** A  $3 \times 10^{14}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  dózissal, 246 MeV energiájú Kr ionokkal besugárzott, valamint 723 K hőmérsékleten, 3 órán keresztül hőkezelt, párologtatott Fe-Ni-Cr multiréteg minta Mössbauer-spektruma.

Jelentős változásokat lehet észrevenni a hőkezelt minták Mössbauer-spektrumain (9.4.-9.5. ábrák) összehasonlítva őket a nem hőkezelt minta spektrumával (9.3. ábra). Sem az  $\alpha$ -Fe-nak megfelelő 1. szextett, sem a nagyenergiájú nehézion besugárzás hatására létrejött ferromágneses Fe-Ni-Cr ötvözet fázisnak megfelelő, széles vonalakkal rendelkező 2. szextett nem lép fel a 723 K hőmérsékleten hőkezelt minta Mössbauer-spektrumán. Helyettük egy új szingulett komponens jelenik meg a spektrumon, amely a Mössbauer-paramétereit alapján a hagyományos termikus olvasztással előállított,

egyensúlyi paramágneses Fe-Ni-Cr ötvözetnek [Kuz-5] felel meg. A szingulett relatív vonalterülete növekszik a hőkezelés hőmérsékletének emelésével, míg a nagyenergiájú nehézion besugárzás hatására létrejött paramágneses Fe-Ni-Cr ötvözet fázisnak megfelelő dublett csökken (9.2. táblázat). Ez azt mutatja, hogy a hőkezelés hőmérsékletének a növelésével a nagyenergiájú nehézion besugárzás hatására létrejött ötvözet fokozatosan az egyensúlyi állapotú Fe-Ni-Cr ötvözeté alakul át. A hőkezelt minták Mössbauer-spektrumain tapasztalt változások a nagyenergiájú nehézion besugárzás hatására keletkező új ferromágneses és paramágneses fázisok metastabilitását igazolják.



**9.5. ábra.** A  $3 \times 10^{14}$  ion $\times$ cm $^{-2}$  dózissal, 246 MeV energiájú  $^{86}\text{Kr}^{8+}$  ionokkal besugárzott, valamint 873 K hőmérsékleten, 3 órán keresztül hőkezelt, párolgatott Fe-Ni-Cr multiréteg minta Mössbauer-spektruma.

A dublett Mössbauer-paramétereiben fellépő módosulások a paramágneses Fe-Ni-Cr ötvözetben lévő Fe atomok mikro környezetének a változását tükrözik a hőkezelési folyamatok alatt. Az említett szingulett és dublett komponensek mellett egy új ferromágneses szextett alspektrum is feltűnik a hőkezelt minták Mössbauer-spektrumain, amelynek a relatív vonalterülete átlagosan 15%. Ez a ferromágneses komponens a minták hőkezelése alatt fellépő oxidáció hatására keletkező magnetitnek tulajdonítható.

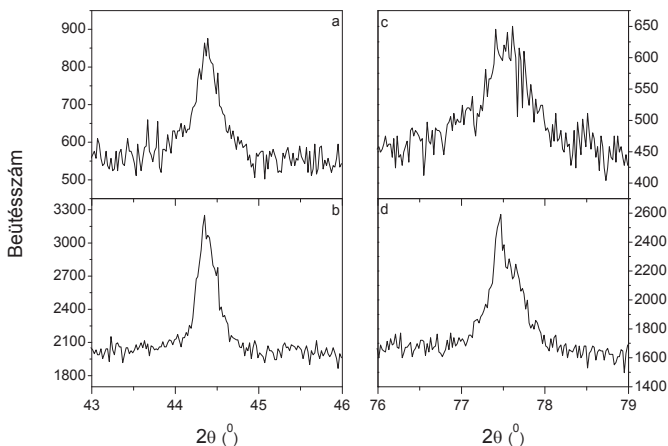
**9.2. táblázat.** A  $3 \times 10^{14}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  dózissal, 246 MeV energiájú Kr ionokkal besugárzott, valamint különböző hőmérsékleten, 3 órán keresztül hőkezelt, párologtatott Fe-Ni-Cr multiréteg minták fő komponenseinek Mössbauer-paraméterei.

Mössbauer-paraméterek	Nem hőkezelt minta	Hőkezelt minta, 723 K	Hőkezelt minta, 873 K
$\delta$ (szingulett), $\text{mm s}^{-1}$	—	–0,10	–0,11
$\Delta$ (dublett), $\text{mm s}^{-1}$	–0,08	0,06	0,18
$\delta$ (dublett), $\text{mm s}^{-1}$	0,51	0,88	0,92
$\Delta$ (szextett), $\text{mm s}^{-1}$	–0,10	—	—
$B$ (szextett), T	26,1	—	—
$A$ (szingulett), %	—	15,8	34,8
$A$ (dublett), %	23,9	70,0	49,1
$A$ (szextett), %	44,2	—	—

A  $3 \times 10^{14}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  dózissal, 246 MeV energiával rendelkező Kr ionokkal besugárzott, nem hőkezelt, valamint a 723 K hőmérsékleten, 3 órán keresztül hőkezelt, párologtatott Fe-Ni-Cr multiréteg mintákon végzett röntgendiffrakciós mérések eredményei alátámasztják a Mössbauer-mérések által kapott eredményeket. A diffraktogramokból a  $2\theta = 44,5^\circ$  és a  $2\theta = 77,5^\circ$  körüli tartományok láthatók a 9.6. ábrán. Mindkét széles vonal több reflexió szuperpozíciójaként értelmezhető. A nem hőkezelt minta diffraktogramjának a vonalaiban fellépő viszonylag kis intenzitású, kiszélesedett tartomány felel meg a nagyenergiájú nehézion besugárzás hatására keletkezett nagymértékben rendezetlen Fe-Ni-Cr ötvözetnek. A 100 keV energiájú Xe ionokkal besugárzott párologtatott Fe-Ni-Cr multirétegeken, ahol a multiréteg teljesen átalakult metastabilis amorf Fe-Ni-Cr ötvözetté, kizárólag ez a kiszélesedett tartomány lép fel a diffraktogramokon [Per-1]. Az elektrokémiai úton előállított Fe-Ni-Cr bevonatok

diffraktogramjai is ehhez hasonló kiszélesedett vonalakat tartalmaznak [Kuz-7]. Ennek alapján megállapítható, hogy nagymértékben rendezetlen Fe-Ni-Cr ötvözet képződött a nagyenergiájú nehézion (246 MeV Kr) besugárzás hatására párologtatott Fe-Ni-Cr multirétegeken.

A diffraktogramokon a nagymértékben rendezetlen Fe-Ni-Cr ötvözetnek megfelelő járulékok mellett a  $2\theta = 44,5^\circ$ -nál fellépő vonal a térben középpontos köbös rácsú (bcc) Fe (110), a felületen középpontos köbös rácsú (fcc) Ni (111) és a bcc Cr (110) reflexióinak a szuperpozíciója, míg a  $2\theta = 77,5^\circ$ -nál található vonal a bcc Fe (211), az fcc Ni (200) és a bcc Cr (211) reflexiókat tartalmazza. Ez az átalakulatlan multirétegre jellemző és jól megfelel azoknak az eredményeknek, amit korábban hasonló összetételű multirétegekre kaptak [Pri-1]. Ennek alapján megállapítható, hogy a 246 MeV energiával rendelkező Kr ionokkal történő besugárzás esetében az átalakulás nem ment végbe teljesen.



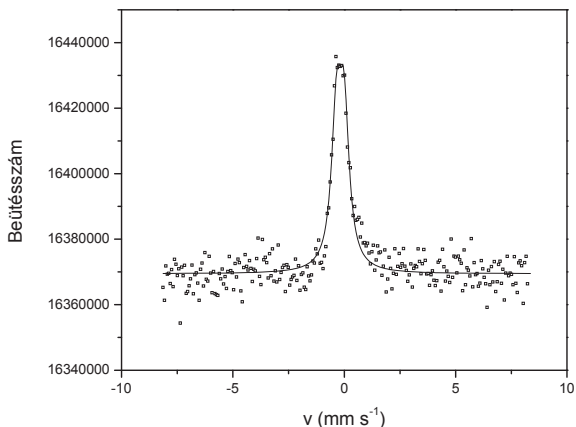
**9.6. ábra.** A  $3 \times 10^{14}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  dózissal, 246 MeV energiával rendelkező Kr ionokkal besugárzott, nem hőkezelt (a és c), valamint a 723 K hőmérsékleten, 3 órán keresztül hőkezelt (b és d), párologtatott Fe-Ni-Cr multiréteg minták röntgendiffraktogramjainak részletei.

A 9.6. ábrán jól látható, hogy a 723 K hőmérsékleten történt hőkezelés hatására a  $2\theta = 44,5^\circ$ , valamint a  $2\theta = 77,5^\circ$ -nál található széles vonalak keskenyebbé válnak és a vonalak bal oldalán az fcc (111), valamint az fcc (220) reflexiók emelkednek ki. Ezek az új reflexiók az egyensúlyi fcc Fe-Ni-Cr ötvözetet tükrözik, amely az  $a = 0,359$  nm rácsállandóval rendelkezik. A Mössbauer-spektrumokkal (9.4-9.5 ábrák) összhangban a 9.6. ábrán látható diffraktogramokon a hőkezelés hatására fellépő változások a hagyományos termikus olvasztással előállított paramágneses fcc Fe-Ni-Cr ötvözetnek a kialakulását tükrözik. Ennek megfelelően megállapíthatjuk, hogy a nagyenergiájú nehézion (246 MeV Kr) besugárzás hatására létrejött Fe-Ni-Cr ötvözet metastabilis állapotú.

Eredményeinket összevetve a Gupta és munkatársai [Gup-5] által hasonló összetételű multirétegeken végzett nagyenergiájú nehézion besugárzások esetében kapott eredményekkel az látható, hogy a különböző ionokkal végzett besugárzások eltérő eredményekre vezetnek. Amíg a 246 MeV energiájú Kr ionokkal,  $1 \times 10^{14}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  dózissal végzett besugárzás esetünkben a Fe-Ni-Cr ötvözet kialakulásához vezetett, addig a Gupta és munkatársai által alkalmazott azonos dózisé, 150 MeV energiájú Ag ionokkal történő besugárzás hatására ötvözet képződés egyáltalán nem volt tapasztalható. Esetünkben a 80 MeV energiával rendelkező Si ionokkal történő besugárzás sem tudta kiváltani az ötvözet képződését. Nem tapasztalták az általunk megfigyelt paramágneses állapotú Fe-Ni-Cr ötvözet kialakulását abban az egy esetben sem, amikor részleges ötvözet képződést tudtak elérni 80 MeV energiájú Si, 150 MeV energiájú Ag és 200 MeV energiájú Ag ionbesugárzások egymás után történő alkalmazásával. Ezzel ellentétben, esetünkben nem csak, hogy nem merült fel az általuk egymás után alkalmazott besugárzásoknak az ötvözet kialakulásában játszott szerepére vonatkozó bizonytalanságának a kérdése, de még az ötvözet képződésének a dózisfüggését is sikerült kimutatnunk.

### 9.1.2. Elektrokémiai úton előállított Fe-Ni-Cr bevonatok

Az elektrokémiai úton előállított besugárzatlan, valamint a 246 MeV energiájú Kr ionokkal,  $1 \times 10^{13}$  ion  $\text{cm}^{-2}$ ,  $5 \times 10^{13}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  és  $1 \times 10^{14}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  dózissal besugárzott Fe-Ni-Cr bevonatok Mössbauer-spektrumai a 9.7-9.10. ábrákon láthatók. A Mössbauer-spektrumok paramétereit a 9.3. táblázatban foglaltuk össze.



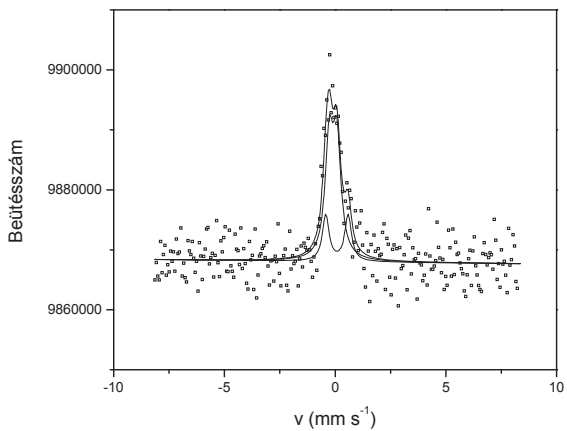
**9.7. ábra.** Az elektrokémiai úton előállított, besugárzatlan Fe-Ni-Cr minta Mössbauer-spektruma.

A 9.7. ábrán látható besugárzatlan minta Mössbauer-spektrumát egy dublettel (1. dublett) illesztettük, ami összhangban van a kvadrupólus felhasadás eloszlással (9.11. ábra). A Mössbauer-paramétereit alapján [Kuz-2] ez a dublett egy nagymértékben rendezetlen paramágneses, magas Cr tartalommal rendelkező Fe-Ni-Cr ötvözet fázisnak tulajdonítható. Ez volt az első alkalom, amikor olyan Fe-Ni-Cr bevonatokat sikerült előállítani elektrokémiai úton, amelyek az ezekre a bevonatokra jellemző amorf ferromágneses és paramágneses Fe-Ni-Cr ötvözet fázisok közül csak a paramágneses fázist tartalmazzák anélkül, hogy az egyensúlyi fázis fellépne. Figyelembe véve a bevonat amorf jellegét, amit a röntgendiffrakciós méréseink igazoltak (9.12. ábra),

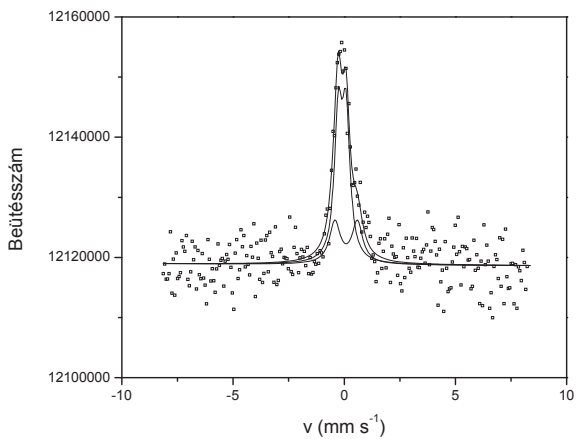
valamint a 8%Fe-3%Ni-89%Cr átlagos összetételt, az egy csúcsból álló, közel szimmetrikus kvadrupólus felhasadás eloszlás arra utal, hogy a leválasztás során egyetlen legvalószínűbb rövidtávú kémiai rendeződés alakul ki a Fe környezetében lévő ötvözőelemek eloszlására vonatkozóan, aminél a Fe döntően a Cr elsőszomszédok hatását érzékeli. Ehhez hasonló amorf állapotot, újabban, a  $\sigma$ -fázis kialakítása végett, mechanikai őrléssel előállított Fe-Cr ötvözetekben találtak [Costa-1, Dub-1].

A 246 MeV energiájú Kr ionokkal besugárzott minták spektrumain (9.8-9.10. ábrák) jelentős változások lépnek fel a besugárzatlan minta spektrumához (9.7. ábra) képest. Az  $1 \times 10^{13}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  dózissal besugárzott minta spektrumán (9.8. ábra) az alapmintában lévő Fe-Ni-Cr ötvözet fázisnak tulajdonított dublett mellett feltűnik egy szélesebb vonalakkal rendelkező kisintenzitású dublett (2. dublett), ami összhangban van egy újabb csúcs feltűnésével a kvadrupólus felhasadás eloszláson (9.11. ábra). Ez az új komponens a Mössbauer-paraméterei alapján (9.3. táblázat) egy újabb nagymértékben rendezetlen amorf paramágneses Fe-Ni-Cr ötvözet fázisnak feleltethető meg, amely a nagyenergiájú nehézion besugárzás által a besugárzatlan mintában, a rövidtávú kémiai rendezettségben okozott változások hatására lép fel. A besugárzási dózis emelésével az új komponens relatív vonalterülete növekszik, ami jól nyomon követhető a 9.11. ábrán látható kvadrupólus felhasadás eloszlásokon. Ez a nagyenergiájú nehézion besugárzás hatására fellépő amorf paramágneses Fe-Ni-Cr ötvözet fázis kialakulásának a dózisfüggőségét mutatja.

A 9.12. ábrán láthatók az elektrokémiai úton előállított besugárzatlan, valamint a 246 MeV energiájú Kr ionokkal,  $1 \times 10^{14}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  dózissal besugárzott Fe-Ni-Cr minták röntgendiffraktogramjai. Az ábrákon a röntgendiffraktogramok csak azon részletei láthatók, amelyek a Fe-Ni-Cr fázisokat jellemzik. A diffraktogramok többi részein csak a kristályos Cu hordozó éles csúcsai láthatók. A diffraktogramokon jól látható, hogy mindkét, a besugárzatlan és a besugárzott minta nagymértékben rendezetlen amorf állapotban van jelen. A nagyenergiájú nehézion besugárzás hatására a hagyományos termikus olvasztással előállított egyensúlyi, paramágneses fcc Fe-Ni-Cr ötvözetnek a kialakulása nem tapasztalható, ami összhangban van a Mössbauer-spektroszkópiai eredményekkel. A besugárzás hatására semmiféle más kristályos fázis kialakulása sem volt tapasztalható.

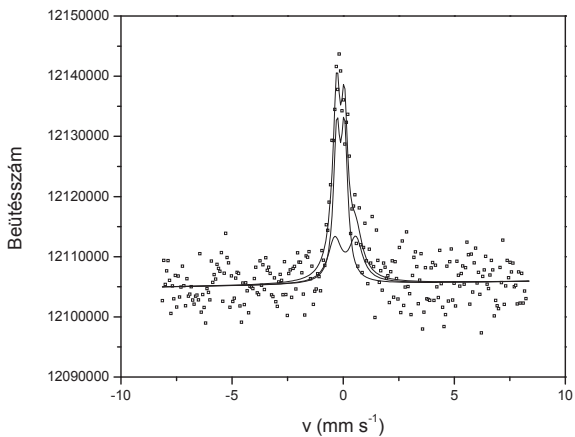


**9.8. ábra.** Az elektrokémiai úton előállított, 246 MeV energiájú Kr ionokkal,  $1 \times 10^{13}$  ion cm<sup>-2</sup> dózissal besugárzott Fe-Ni-Cr minta Mössbauer-spektruma.

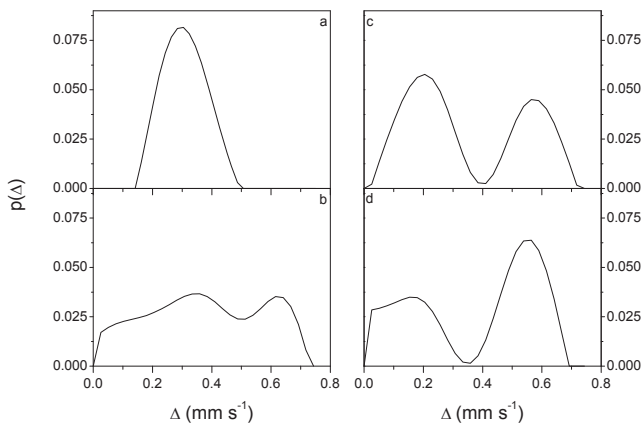


**9.9. ábra.** Az elektrokémiai úton előállított, 246 MeV energiájú Kr ionokkal,  $5 \times 10^{13}$  ion cm<sup>-2</sup> dózissal besugárzott Fe-Ni-Cr minta Mössbauer-spektruma.





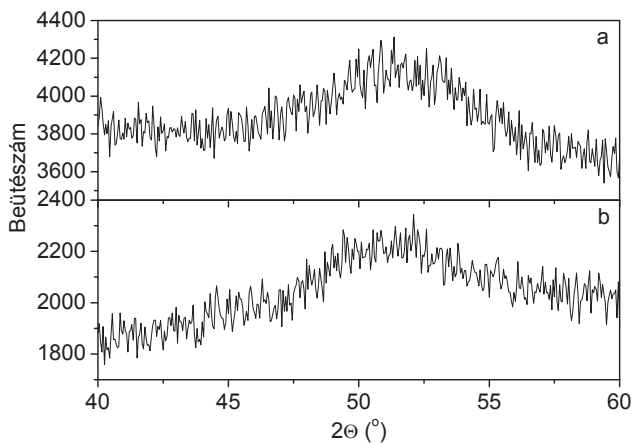
**9.10. ábra.** Az elektrokémiai úton előállított, 246 MeV energiájú Kr ionokkal,  $1 \times 10^{14}$  ion cm<sup>-2</sup> dózissal besugárzott Fe-Ni-Cr minta Mössbauer-spektruma.



**9.11. ábra.** Az elektrokémiai úton előállított, besugárzatlan (a), valamint a 246 MeV energiájú Kr ionokkal,  $1 \times 10^{13}$  ion cm<sup>-2</sup> (b),  $5 \times 10^{13}$  ion cm<sup>-2</sup> (c) és  $1 \times 10^{14}$  ion cm<sup>-2</sup> (d) dózissal besugárzott Fe-Ni-Cr minták kvadrupólus felhasadás eloszlásai.

**9.3. táblázat.** A besugárzatlan, valamint a 246 MeV energiájú Kr ionokkal, különböző dózissal besugárzott, elektrokémiai úton előállított Fe-Ni-Cr minták Mössbauer-paraméterei.

Mössbauer-paraméterek	Besugárzatlan minta	$1 \times 10^{13}$ ion $\text{cm}^{-2}$ dózissal besugárzott minta	$5 \times 10^{13}$ ion $\text{cm}^{-2}$ dózissal besugárzott minta	$1 \times 10^{14}$ ion $\text{cm}^{-2}$ dózissal besugárzott minta
$\delta$ (1. dublett), $\text{mm s}^{-1}$	-0,18	-0,11	-0,10	-0,12
$\mathcal{A}$ (1. dublett), $\text{mm s}^{-1}$	0,34	0,35	0,35	0,35
$\delta$ (2. dublett), $\text{mm s}^{-1}$	—	0,07	0,08	0,09
$\mathcal{A}$ (2. dublett), $\text{mm s}^{-1}$	—	0,94	1,01	0,95
$\mathcal{A}$ (1. dublett), %	100	82,6	70,3	60,9
$\mathcal{A}$ (2. dublett), %	—	17,4	29,7	39,1



**9.12. ábra.** Az elektrokémiai úton előállított, besugárzatlan (a), valamint a 246 MeV energiájú Kr ionokkal,  $1 \times 10^{14}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  (b) dózissal besugárzott Fe-Ni-Cr minták röntgendiffraktogramjainak a részletei.

A röntgendiffraktometria és Mössbauer-spektroszkópia által kapott eredményeink azt mutatják, hogy a nagyenergiájú nehézion besugárzás hatására az egyik amorf állapotról egy másik amorf állapotba való dóziszfüggő átalakulás megy végbe. A besugárzás hatására létrejött, a Mössbauer-spektrumokon 2. dublettként fellépő komponens az 1. dubletthez viszonyítva megnövekedett vonalszélessége arra utal, hogy az újabb amorf fázisban a rendezetlenség mértéke nagyobb, mint az eredetiben. Az izomereltolódás és a kvadrupólus felhasadás értékeiben tapasztalt változások egyértelműen mutatják, hogy a besugárzás hatására a Fe atomok mikrokörnyezete megváltozik. Ez a rövidtávú kémiai rendezettség megváltozásával hozható kapcsolatba. Esetünkben, az izomereltolódás növekedése a Fe közvetlen környezetében lévő Cr atomok számának a csökkenését, a Ni atomok számának a növekedését, esetleg a koordinációs szám csökkenését jelezheti [Sheno-1, Vin-1]. A kvadrupólus felhasadásban tapasztalt növekedés részben az amorf állapot rendezetlenségének a növekedésére, a Fe atomok környezetében elhelyezkedő ötvözőelemek aszimmetrikusabb eloszlására, valamint a besugárzás által bevitt nagyszámú hiba hatására utalhat [Kuz-17, Kuz-18, Kuz-19].

A nagyenergiájú nehézion besugárzás hatására nem csak egy újabb komponens lép fel a Mössbauer-spektrumokban, hanem az 1. dublett izomereltolódása is megváltozik a besugárzatlan állapotban tapasztaltnál képest. Ez azzal hozható kapcsolatba, hogy a besugárzás után a két dublett által képviselt, amorf fázisok eltérő ötvözőelem koncentrációval rendelkeznek. Annak alapján, hogy a 2. dublett izomereltolódása jobban megnő, mint az 1. dubletté (9.3. táblázat) azt feltételezhetjük, hogy az újabb amorf fázis Cr atomokban szegényebb.

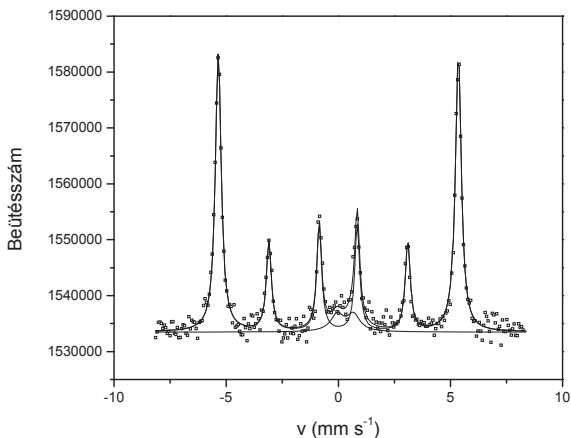
Eredményeinket összehasonlítva a 209 MeV energiájú Kr ionokkal besugárzott, elektrokémiai úton előállított 40%Fe-35%Ni-25%Cr átlagos összetételű bevonatokon kapott eredményekkel [Kuz-9], a besugárzatlan mintákban a koncentrációk nagymértékű különbözősége, valamint az egyensúlyi fázis jelenlétének tulajdonítható eltérő hatások ellenére az látszik, hogy esetünkben a besugárzás hatására fellépő új dublett komponens kvadrupólus felhasadásának értéke közel azonos az említett munkában besugárzott minták spektrumaiban fellépő dublettével. Ez arra utal, hogy a besugárzás hatására

kialakult amorf paramágneses állapot mindkét esetben hasonló fokú rendezetlenséggel bír.

Eredményeink összhangban vannak az amorf anyagok nagyenergiájú nehézion besugárzásánál kapott azon eredményekkel, amelyek azt mutatják, hogy a besugárzás hatására az amorf állapot egy másik amorf állapotba alakul át, a rendezetlenség mértéke nő, és a rövidtávú kémiai rendezettség megváltozik a sugárzás által kiváltott keverési effektusok következtében [Kuz-17, Kuz-18, Kuz-19]. Ezek a változások a sugárzás által indukált nagyszámú hiba keletkezésével, valamint az ionok által az atomok elektronjainak a gerjesztése révén kialakuló termikus spike-okban fellépő diffúziós folyamatokkal lehetnek magyarázhatók (részletesebben ld. a 10. fejezetben).

## 9.2. A nagyenergiájú nehézion besugárzás hatása elektrokémiai úton előállított Fe bevonatokban

Az elektrokémiai úton előállított besugárzatlan, valamint a 246 MeV energiával rendelkező Kr ionokkal,  $1 \times 10^{13}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  és  $1 \times 10^{14}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  dózissal, valamint a 710 MeV energiájú Bi ionokkal,  $1 \times 10^{13}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  dózissal besugárzott Fe bevonatok Mössbauer-spektrumai a 9.13-9.16. ábrákon láthatók. A Mössbauer-spektrumok paramétereit a 9.4. táblázatban foglaltuk össze.



9.13. ábra. Az elektrokémiai úton előállított, besugárzatlan Fe minta Mössbauer-spektruma.

A 9.13. ábrán látható elektrokémiai úton előállított, besugárzatlan Fe minta Mössbauer-spektrumát két komponensre lehet felbontani. Az egyik, az éles vonalakkal és  $B = 33$  T belső hiperfinom mágneses térrel rendelkező szextett (1. szextett) a mintában a leválasztás során keletkező kristályos állapotú  $\alpha$ -Fe-nak tulajdonítható. A másik, egy széles vonalakkal rendelkező dublett, a Mössbauer-paramétereit (9.4. táblázat) alapján, a minta felületén kialakult vékony vas-oxihidroxid rétegnek ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) [Ahr-1]

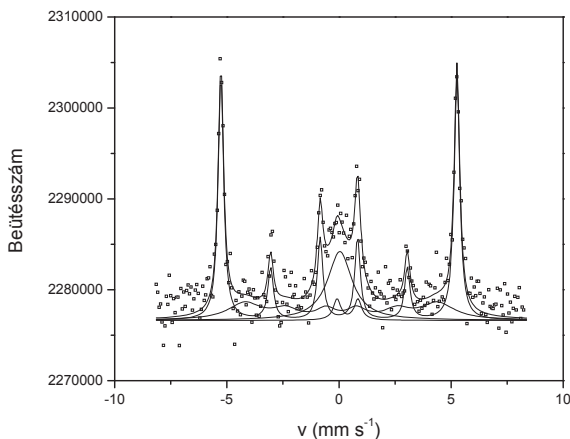
feleltethető meg, mivel a felület nem volt levédve egy olyan réteggel, ami meggátolta volna a levegőn tárolt minták oxidációját.

**9.4. táblázat.** A besugárzatlan, valamint a 246 MeV energiájú Kr, valamint a 710 MeV energiájú Bi ionokkal, különböző dózissal besugárzott, elektrokémiai úton előállított Fe minták Mössbauer-paraméterei.

Mössbauer-paraméterek	Besugárzatlan minta	$1 \times 10^{13}$ ion $\text{cm}^{-2}$ dózissal, Kr ionokkal besugárzott minta	$1 \times 10^{14}$ ion $\text{cm}^{-2}$ dózissal, Kr ionokkal besugárzott minta	$1 \times 10^{13}$ ion $\text{cm}^{-2}$ dózissal, Bi ionokkal besugárzott minta
$\delta$ (dublett), $\text{mm s}^{-1}$	0,31	0,38	0,51	0,45
$A$ (dublett), $\text{mm s}^{-1}$	0,73	0,93	0,68	0,81
$\delta$ (1. szextett), $\text{mm s}^{-1}$	0	0	0	0
$B$ (1. szextett), T	33,0	33,0	33,0	33,0
$\delta$ (2. szextett), $\text{mm s}^{-1}$	—	0,1	0,1	0,1
$B$ (2. szextett), T	—	26,7	26,8	25,3
$\delta$ (szingulett), $\text{mm s}^{-1}$	—	0,04	0,01	0,01
$A$ (dublett), %	7,7	3,8	7,1	10,6
$A$ (1. szextett), %	92,3	51,0	57,0	47,6
$A$ (2. szextett), %	—	24,6	30,8	36,2
$A$ (szingulett), %	—	20,6	5,1	5,6

A nagyenergiájú nehézion besugárzás hatására nagymértékű változások lépnek fel az elektrokémiai úton előállított Fe bevonatok Mössbauer-spektrumain (9.14-9.16. ábrák). A 246 MeV energiájú Kr ionokkal,  $1 \times 10^{13}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  dózissal besugárzott minta spektrumán (9.14. ábra) a besugárzatlan minta spektrumában jelenlévő dublett és

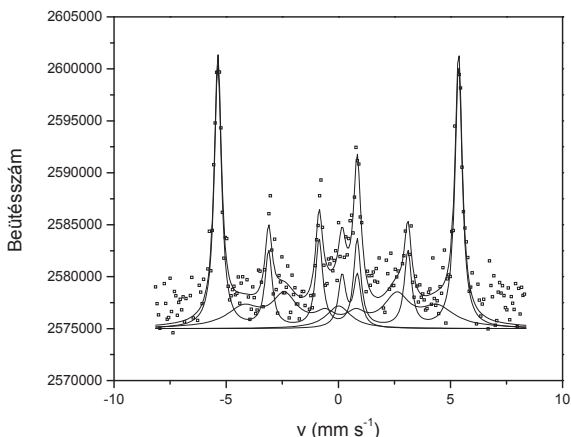
szextett komponensek mellett két újabb komponens jelenik meg. Az egyik, egy széles vonalakkal rendelkező ferromágneses szextett (2. szextett), a másik pedig egy kiszélesedett szingulett (9.4. táblázat).



**9.14. ábra.** Az elektrokémiai úton előállított, 246 MeV energiájú Kr ionokkal,  $1 \times 10^{13}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  dózissal besugárzott Fe minta Mössbauer-spektruma.

A 2. szextetthez hasonló mágnesesen felhasadt komponensek a ferromágneses amorf fázisokra jellemzők és úgy tekinthetők, mint több olyan alspektrum szuperpozíciója, amelyek a kissé eltérő mikrokörnyezetekben lévő vas atomokhoz tartoznak. E szextett Mössbauer-paraméterei (9.4. táblázat) megegyeznek a szonokémiai úton előállított amorf Fe fázis paramétereivel [Lon-1]. Ezt az új mágnesesen felhasadt komponenszt az amorf Fe-al azonosítottuk. Az izomereltolódások közötti különbség a kristályos (1. szextett) és az amorf (2. szextett) fázisok között jól magyarázható azzal a kísérletileg kimutatott ténnyel, hogy a Fe atomok átlagos koordinációs száma a kristályos fázisban fellelhető 14-ről 10-re csökken az amorf állapotban [Lon-1], ami az *s*-elektronok sűrűségének a csökkenését eredményezi a Fe magok helyén, megnövelve az izomereltolódás értékét  $\delta = 0 \text{ mm s}^{-1}$ -ról  $\delta = 0,1 \text{ mm s}^{-1}$ -ra. A  $B = 26 \text{ T}$  körüli belső

hiperfinom mágneses tér pedig jó összhangban van a mágneses mérések által az amorf állapotú vas esetében kimutatott  $1,7\mu_B$  mágneses momentumnak [Grin-1] megfelelő mágneses tér értékével.



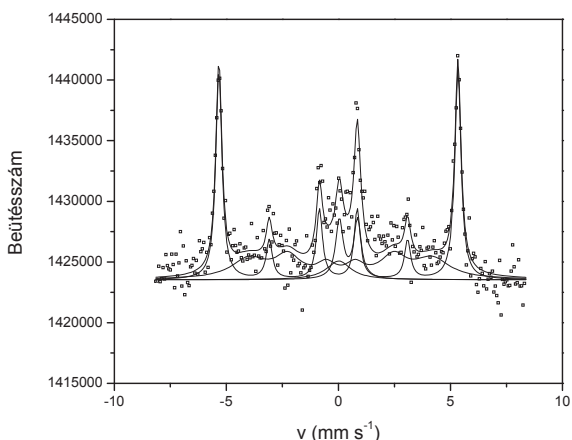
**9.15. ábra.** Az elektrokémiai úton előállított, 246 MeV energiájú Kr ionokkal,  $1 \times 10^{14}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  dózissal besugárzott Fe minta Mössbauer-spektruma.

Ezek alapján megállapíthatjuk, hogy célkitűzésünknek megfelelően a nagyenergiájú nehézion (246 MeV Kr) besugárzás segítségével nagymértékben rendezetlen amorf Fe fázis kialakulását sikerült előidézni az elektrokémiai úton előállított Fe vékonyrétegekben. Kutatásunkkal első ízben sikerült elektrokémiai úton előállított Fe vékonyrétegekben a Fe részleges amorfizációját előidézni.

A SRIM 2008 programmal [Zie-1] végzett számolások (részletesebben ld. a 10. fejezetben) azt mutatják, hogy a 246 MeV energiájú Kr ionokkal történő Fe besugárzás esetén, az ionokra ható magfékezési erő több nagyságrenddel kisebb, mint az elektronfékezésből adódó érték. Ebből arra lehet következtetni, hogy esetünkben az amorf Fe kialakulása döntően a besugárzás által kiváltott termikus spike-ok képződése révén valósul meg. Ilyenkor az ionok útvonala mentén néhány nanométer átmérőjű,



henger alakú látns nyomok alakulnak ki, amelyek belsejében az anyag hőmérséklete meghaladhatja az olvadási pontot. A megolvadt anyag  $\sim 10^{-11}$  s alatt szilárdul meg, ami hozzávetőlegesen  $\sim 10^{14}$  K s<sup>-1</sup> hűlési sebességnek felel meg [Tou-1, Tou-2]. Ez az érték több nagyságrenddel nagyobb, mint ami mellett Suslick és munkatársainak [Sus-1] sikerült amorf Fe-at előállítani. Ennek megfelelően a nagyenergiájú nehézion besugárzásnak a kristályos állapotú Fe vékonyrétegekre gyakorolt hatása könnyen előidézhetheti az amorf Fe kialakulását.



**9.16. ábra.** Az elektrokémiai úton előállított, 710 MeV energiájú Bi ionokkal,  $1 \times 10^{13}$  ion cm<sup>-2</sup> dózissal besugárzott Fe minta Mössbauer-spektruma.

A másik új komponens a szingulett, amely izomereltolódása  $\sim 0$  mm s<sup>-1</sup>. A Mössbauer-paraméterei alapján ez az alspektrum egy rendkívül kis, néhány nanométer szemcseméretű szuperparamágneses állapotú vas fázisnak tulajdonítható. A vonal kiszélesedését a szemcseméret eloszlása okozza. A szuperparamágneses állapotú Fe spektrumvonalának a kiszélesedésével kapcsolatos vonalak alak változás elméletileg is magyarázható [Afa-1, Afa-2]. Szuperparamágneses Fe fázist először az Apollo küldetésekben származó holdközetekben mutattak ki kísérletileg [Gon-1]. A Holden

kimutatott,  $\sim 4$  nm átmérőjű szemcsékből álló szuperparamágneses Fe fázis Mössbauer-spektruma megegyezett az általunk megfigyelttel. A szuperparamágneses Fe fázis kialakulását a Hold felszínén lévő regolit kőzetek felületén található amorf tartományoknál az intenzív napszél besugárzás következtében megvalósuló újrakristályosodás, valamint a mikrometeorit becsapódások által okozott elpárolgás és újralecsapódás okozza [Hous-1, Hous-2, Kel-1, Ker-1]. Újabban, szuperparamágneses állapotú Fe nanokristályokat sikerült előállítani aeroszol módszerrel  $\sim 150$  nm átmérőjű, gömb alakú  $\text{SiO}_2$  részecskék belsejébe foglalva, aminek a Mössbauer-spektruma ugyancsak egy  $\sim 0 \text{ mm s}^{-1}$  értékű izomereltolódású szingulett volt [Tart-1]. Nemrég pedig, Fe részecskék  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mátrixba történő plazma porlasztásával is elő tudtak állítani szuperparamágneses Fe fázist [Sak-1].

A besugárzási dózis növelésével további változások tapasztalhatók az elektrokémiai úton előállított Fe minták Mössbauer-spektrumaiban. Az ugyancsak 246 MeV energiájú Kr ionokkal, de egy nagyságrenddel nagyobb,  $1 \times 10^{14} \text{ ion cm}^{-2}$  dózissal besugárzott minta spektrumán (9.15. ábra) jól látható, hogy a ferromágneses amorf fázisnak megfelelő 2. szextett relatív vonalterülete nő, míg a szuperparamágnes szingulett csökken. Ez a nagyenergiájú nehézion besugárzás hatására fellépő ferromágneses amorf Fe fázis kialakulásának a dóziszfüggőségét mutatja.

A 710 MeV energiájú Bi ionokkal,  $1 \times 10^{13} \text{ ion cm}^{-2}$  dózissal besugárzott, elektrokémiai úton előállított Fe minta Mössbauer-spektrumán (9.16. ábra) az egy nagyságrenddel nagyobb,  $1 \times 10^{14} \text{ ion cm}^{-2}$  dózissal, 246 MeV energiájú Kr ionokkal besugárzott minta Mössbauer-spektrumához hasonló változások lépnek fel. A ferromágneses amorf fázisnak megfelelő 2. szextett relatív vonalterülete nő, míg a szuperparamágnes szingulett csökken (9.4. táblázat). Ez a nagyenergiájú nehézion besugárzás hatására fellépő ferromágneses amorf Fe fázis kialakulásának az ionfüggőségéről tanúskodik.

Az amorf Fe fázisnak megfeleltethető 2. szextett komponens relatív vonalterületének a maximális értékét, 36,2%-ot a 710 MeV energiájú Bi ionokkal történő nagyenergiájú nehézion besugárzás hatására sikerült elérni.

A szuperparamágneses Fe fázis fent említett dózis- és ionfüggése megerősíti a Mössbauer-spektrumokon fellépő szingulett komponens megfeleltetését. A

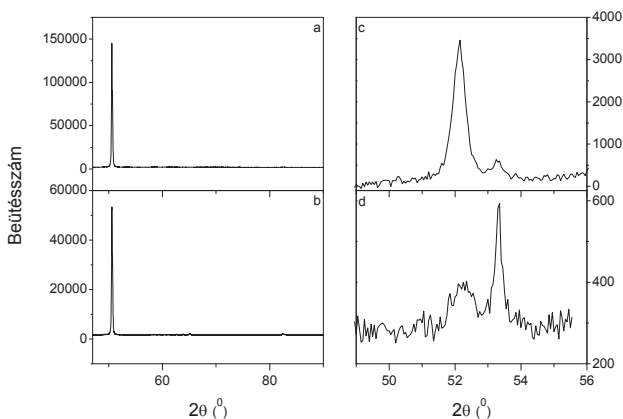
szuperparamágneses Fe fázis relatív vonalterületének a csökkenése az  $1 \times 10^{14}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  dózissal, 246 MeV energiával rendelkező Kr ionokkal és a 710 MeV energiájú Bi ionokkal,  $1 \times 10^{13}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  dózissal besugárzott minták esetében az  $1 \times 10^{13}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  dózissal, 246 MeV energiával rendelkező Kr ionokkal besugárzott mintában tapasztaltakhoz képest (9.4. táblázat) jól magyarázható azzal a ténnyel, hogy az egy nagyságrenddel több vagy a jóval nagyobb energiával és tömeggel rendelkező ionok lényegesen nagyobb keverő hatást tudják kifejteni. Ez a rendkívül kisméretű szuperparamágneses szemcsék átfedését, és ebből kifolyólag ezekben a tartományokban a szuperparamágnességhez tartozó kritikus méret túllépését, a szuperparamágneses állapot megszűnését eredményezheti így idézve elő a fázis relatív vonalterületének a csökkenését a Mössbauer-spektrumokban. Mindezek alapján megállapíthatjuk, hogy a nagyenergiájú nehézionokkal (246 MeV Kr, 710 MeV Bi) történő besugárzás hatására az elektrokémiai úton előállított kristályos állapotú ferromágneses  $\alpha$ -Fe bevonatokban egy paramágneses fázis is fellép, amely szuperparamágneses Fe-nak feleltethető meg.

A besugárzatlan minta Mössbauer-spektrumában az  $\alpha$ -Fe-hoz tartozó szextett 2-es és 5-ös vonalának az 1-es és 6-os vonalakhoz viszonyított intenzitása ( $\sim 1/3$ ) eltér attól, ami az alakanizotropia következtében az  $\alpha$ -Fe vékonyrétegekre jellemző (4/3). Ez az elektrokémiai leválasztás során keletkezett nagyszámú hiba által kiváltott spinorientáció változásokkal hozható kapcsolatba [Chi-1, Chi-2, Kuz-11]. A nagyenergiájú nehézion besugárzás hatására ez a relatív vonalintenzitás tovább csökken ( $\sim 1/4$ ), ami a besugárzás által bevitt nagyszámú hiba következménye. Ez összhangban van a nagyenergiájú nehézion besugárzás hatására más anyagokon tapasztalt hasonló hatásokkal [Kop-1, Kuz-17, Tou-6].

A felületi oxid relatív vonalterülete az összes minta esetében a mérési hibahatárokon belül változik. A 710 MeV energiájú Bi ionokkal besugárzott minta esetében tapasztalható nagyobb eltérés azzal a ténnyel magyarázható, hogy ez a minta a 246 MeV energiájú Kr ionokkal besugárzott minták után néhány év elteltével lett besugározva.

A mintákon végzett röntgendiffrakciós, pásztázó elektronmikroszkópos és atomi erőmikroszkópos mérések alátámasztják a Mössbauer-spektroszkópiai mérések eredményeit. A besugárzatlan és a 246 MeV energiájú Kr ionokkal,  $1 \times 10^{13}$  ion  $\text{cm}^{-2}$

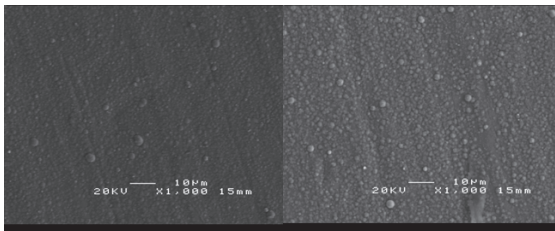
dózzissal besugárzott minták röntgendiffraktogramjait (9.17.a-b. ábra) kisszögű röntgenszórásos technikával mértük meg, ahol a röntgensugárzás behatolási mélysége kisebb, mint a leválasztott bevonat vastagsága, és ezért nem léptek fel a réz hordozótól származó csúcsok a diffraktogramokon. Így a diffraktogramokon egyetlen csúcs jelent meg, ami a kristályos bcc  $\alpha$ -Fe fázisnak az (110) reflexiója. A besugárzott és a besugárzatlan minta diffraktogramjai között az a különbség, hogy a besugárzás után a csúcs abszolút intenzitása nagymértékben lecsökken. Ez összeegyeztethető a besugárzás hatására kialakult amorf fázis képződésével.



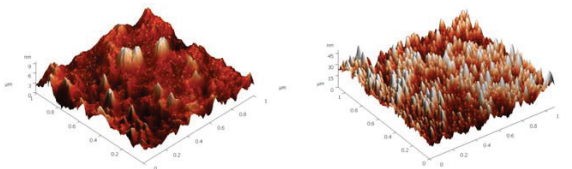
**9.17. ábra.** Az elektrokémiai úton előállított, besugárzatlan (a, c) és a 246 MeV energiájú Kr ionokkal,  $1 \times 10^{13}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  dózissal (b), valamint a 710 MeV energiájú Bi ionokkal,  $1 \times 10^{13}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  dózissal (d) besugárzott Fe minták röntgendiffraktogramjai.

A besugárzatlan és a 710 MeV energiájú Bi ionokkal,  $1 \times 10^{13}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  dózissal besugárzott minta hagyományos pordiffrakciós technikával mért röntgendiffraktogramjai a 9.17.c-d. ábrákon láthatók. Ebben az esetben a röntgensugárzás behatolási mélysége nagyobb volt, mint a leválasztott bevonat vastagsága ezért itt a réz hordozótól származó nagy intenzitású csúcsok zavaró hatása miatt a röntgendiffraktogramok csak azon részeit ábráztuk, amelyeken a legjobban kivehetők a nagyenergiájú nehézion besugárzás hatására fellépő szerkezeti változások. A két csúcs közül, a baloldalon van a 246 MeV

energiájú Kr ionokkal történt besugárzásnál is tapasztalt kristályos bcc  $\alpha$ -Fe fázishoz tartozó (110) reflexió, míg a jobb oldalon a réz hordozó legnagyobb intenzitású (200) csúcsához tartozó  $\text{CoK}\beta$  vonal látható. A 710 MeV energiájú Bi ionokkal történő nagyenergiájú nehézion besugárzás hatására a kristályos bcc  $\alpha$ -Fe fázishoz tartozó (110) reflexió intenzitása lényegesen lecsökken, és ugyanakkor a szélessége nagymértékben megnő, ami egy amorf állapot kialakulására utal a besugárzás hatására. Amint az már a Mössbauer-spektroszkópiai mérésekből kiderült, a röntgendiffraktogramokon is jól látható, hogy a 710 MeV energiájú Bi ionokkal történő besugárzás az azonos dóziszú, 246 MeV energiájú Kr ionokkal történő besugárzásnál sokkal tekintélyesebb változásokat idéz elő a minta kristályos szerkezetében.



**9.18. ábra.** Az elektrokémiai úton előállított, besugárzatlan (balra) és a 246 MeV energiájú Kr ionokkal,  $1 \times 10^{13}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  dózissal (jobbra) besugárzott minták pásztázó elektronmikroszkópos felvételei.



**9.19. ábra.** Az elektrokémiai úton előállított, besugárzatlan (balra) és a 710 MeV energiájú Bi ionokkal,  $1 \times 10^{13}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  dózissal (jobbra) besugárzott minták atomi erőmikroszkópos felvételei.

A röntgendiffrakciós mérések mellett a pásztázó elektronmikroszkópos és atomi erőmikroszkópos mérések is egy nagymértékben rendezetlen fázis kialakulására utalnak a

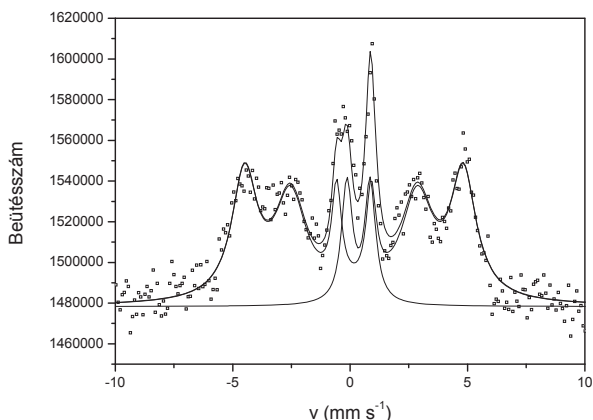
nagyenergiájú nehézion besugárzás hatására ezekben az elektrokémiai úton előállított Fe bevonatokban. A pásztázó elektronmikroszkópos felvételeken (9.18. ábra) jól látszik, hogy a 246 MeV energiájú Kr ionokkal,  $1 \times 10^{13}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  dózissal történő besugárzás hatására a minta felülete sokkal durvább lesz. A felület morfológiájának megváltozását nagyobb felbontásban az atomi erőmikroszkópos felvételeken (9.19. ábra) lehet figyelemmel kísérni. A 710 MeV energiájú Bi ionokkal,  $1 \times 10^{13}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  dózissal történő besugárzás hatására a felületen nagy számban jelennek meg éles csúcsok, amelyek többnyire átfednek egymással, és csak a legmagasabb csúcsokat lehet egyértelműen elkülöníteni egymástól. A besugárzott minta felületének a vizsgálata azt mutatja, hogy a legmagasabb csúcsok elérik a 35 nm magasságot, és legnagyobb számban a  $\sim 18,5$  nm magasságú csúcsok fordulnak elő. Ezek a csúcsok a nagyenergiájú nehézionoknak a bevonatokba való bemenetekor, a pályájuk mentén keletkező és a minták felületére kicsorduló olvadákok megszilárdult maradványai, ami összhangban van a termikus spike-ok kialakulásával.

Eredményeinket összevetve a szonokémiai előállított amorf vas esetében kapott eredményekkel [Lon-1] azt tapasztaljuk, hogy míg az ő esetükben az amorfizáció mértéke 94% volt, addig az általunk alkalmazott nagyenergiájú nehézion besugárzásnál a maximális érték 36%-nak adódott. Ezt az értéket a nagyobb energiával és tömeggel rendelkező Bi ionoknál sikerült elérnünk. A Kr ionok esetében tapasztalt dóziszfüggés azt mutatja, hogy magasabb besugárzási dózis alkalmazásánál az amorfizáció mértéke nő, és megfelelően magas dózisonál az amorfizáció teljessé tehető [Tri-4]. Az általunk alkalmazott besugárzásoknál technikai korlátok miatt azonban a besugárzási dózis tovább nem növelhető jelenleg. Ugyanakkor, eredményeink kiegészítik a korábban 209 MeV energiájú Kr ionokkal besugárzott, 70 nm vastag párologtatott  $^{57}\text{Fe}$  multirétegekben kapott eredményeket [Kuz-10]. Az esetünkben első ízben kimutatott ion- és energiafüggés jól magyarázza a korábban az  $5 \times 10^{13}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  dózisonál kapott 21,6%-os, hozzánk képest kisebb, amorfizáció mértékét.

A nagyenergiájú nehézion besugárzás hatására képződött amorf Fe-al egyidejűleg szuperparamágneses állapotú Fe kialakulását is kimutattuk. Ilyen fázis a szonokémiai úton előállított amorf Fe [Lon-1] mellett nem lépett fel egyáltalán, míg a párologtatott és besugárzott  $^{57}\text{Fe}$  multirétegekben [Kuz-10] nem azonosították.

### 9.3. A nagyenergiájú nehézion besugárzás hatása elektrokémiai úton előállított Sn-Co-Fe bevonatokban

Az elektrokémiai úton előállított besugárzatlan, valamint a 246 MeV energiával rendelkező Kr ionokkal,  $5 \times 10^{13}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  dózissal, valamint a 710 MeV energiájú Bi ionokkal,  $1 \times 10^{13}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  dózissal besugárzott Sn-Co-Fe bevonatok  $^{57}\text{Fe}$  és  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer-spektrumai a 9.20-9.25. ábrákon láthatók. A Mössbauer-spektrumok paramétereit a 9.5. táblázatban foglaltuk össze.



**9.20. ábra.** Az elektrokémiai úton előállított Sn-Co-Fe minták tipikus  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer-spektruma.

Az elektrokémiai úton előállított Sn-Co-Fe minták tipikus  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer-spektruma a 9.20. ábrán látható. A spektrumot két komponensre lehet felbontani: egy széles vonalakkal rendelkező szextetre és egy hasonlóan széles vonalú dublettre. Ez a felbontás kivétel nélkül alkalmazható volt az összes, különböző előállítási feltételek mellett leválasztott Sn-Co-Fe vékonyréteg  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer-spektruma esetében [Chi-1, Kuz-11]. Az ilyen széles vonalakkal rendelkező komponensek tipikusan az amorf állapotban lévő ferromágneses és paramágneses fázisokra jellemzők, és úgy tekinthetők, mint nagyszámú olyan alspektrum szuperpozíciója, amelyek az amorf állapotra jellemző

nagymértékű rendezetlenségből eredő eltérő mikrokörnyezetekben lévő, különböző ötvözőelem környezettel rendelkező Fe atomokhoz tartoznak. A bevonatok amorf jellegét a röntgendiffrakciós mérések is igazolták [Chi-1]. Az alspektrumokhoz tartozó izomereltolódás és hiperfinom mágneses tér értékek (9.5. táblázat) megfelelnek az adott összetételre jellemző, véletlenszerű ötvözőelem eloszlással bíró Sn-Co-Fe ternér ötvözetek esetében várható értékeknek. Ennek megfelelően a szextett komponens egy nagymértékben rendezetlen amorf ferromágneses állapotú Sn-Co-Fe ötvözethez rendeltük, míg a dublettet egy nagymértékben rendezetlen amorf paramágneses Sn-Co-Fe ötvözetnek tulajdonítottuk. A szextett és dublett alspektrumok vonalterület arányából az adódott, hogy a két amorf Sn-Co-Fe ötvözet fázis közül a ferromágneses a domináns. A dublett és a szextett izomereltolódásai között tapasztalt eltérés a paramágneses fázis magasabb Sn tartalmával magyarázható [Sheno-1, Vin-2].

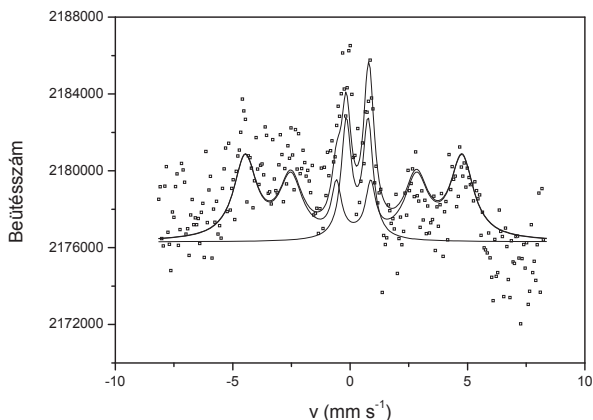
**9.5. táblázat.** A besugárzatlan, valamint a 246 MeV energiájú Kr és a 710 MeV energiájú Bi ionokkal, különböző dózissal besugárzott, elektrokémiai úton előállított Sn-Co-Fe minták Mössbauer-paraméterei.

Mössbauer-paraméterek	Besugárzatlan minta		5×10 <sup>13</sup> ion cm <sup>-2</sup> dózissal, Kr ionokkal besugárzott minta		1×10 <sup>13</sup> ion cm <sup>-2</sup> dózissal, Bi ionokkal besugárzott minta
	<sup>57</sup> Fe	<sup>119</sup> Sn	<sup>57</sup> Fe	<sup>119</sup> Sn	<sup>119</sup> Sn
$\delta$ (dublett), mm s <sup>-1</sup>	0,30	2,00	0,41	1,87	1,75
$\Delta$ (dublett), mm s <sup>-1</sup>	0,93	0,55	0,77	0,51	0,47
$\delta$ (szextett), mm s <sup>-1</sup>	0,15	1,92	0,13	1,82	1,75
$\frac{B}{T}$ (szextett), T	28,7	5,37	29,4	4,69	5,58
$\frac{A}{\%}$ (dublett), %	23,7	7,6	27,8	14,4	9,2
$\frac{A}{\%}$ (szextett), %	76,3	92,4	72,2	85,6	90,8

A 9.21. ábrán látható a besugárzott mintákkal megegyező méretű felületről, a besugárzás előtt felvett <sup>57</sup>Fe Mössbauer-spektrum. Ennek a spektrumnak a bemutatott tipikus spektrumhoz képest zajosabb jellege a kisebb mintamérettel magyarázható, ugyanis a nagyenergiájú nehézion besugárzás hatásának ion- és dózisfüggésének a



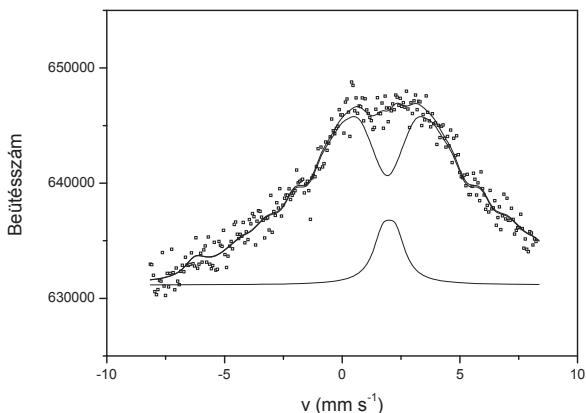
tanulmányozásához az eredetileg  $\sim 2 \text{ cm}^2$  felületű mintát számos kisebb részre kellett felosztani. Mindemellett, a Mössbauer-spektrumot elfogadhatóan ki lehetett értékelni a fentieknek megfelelő amorf fázisokhoz tartozó szextett és dublett komponensre.



**9.21. ábra.** Az elektrokémiai úton előállított, besugárzatlan Sn-Co-Fe minta  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer-spektruma.

Az elektrokémiai úton előállított besugárzatlan Sn-Co-Fe minta  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer-spektruma a 9.22. ábrán látható. A  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer-spektrummal összhangban ezt a spektrumot is két komponensre lehet felbontani: egy széles vonalakkal rendelkező szextetre és egy hasonlóan széles vonalú dublettre, amiket nagymértékben rendezetlen ferromágneses és paramágneses Sn-Co-Fe ötvözet fázisoknak lehet tulajdonítani. Mivel az Sn diamágneses, az  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer-spektrumon látható ferromágneses szextett az Sn atomok környezetében elhelyezkedő ferromágneses Fe és Co atomokról transzferált hiperfinom mágneses tér hatására lép fel. Az alspektrumok Mössbauer-paraméterei (9.5. táblázat) alapján kizárhatók az ismert Sn-Fe vagy Sn-Co fázisok [Sheno-1, Tod-1, Tru-1] és  $\beta$ -Sn kiválása sem tapasztalható. Előző munkáinkban, összefüggést találtunk az ón magok által érzett transzferált hiperfinom mágneses tér értékek és az ötvözőelem-összetétel között a különböző előállítási feltételek mellett leválasztott mintákban [Chi-1, Kuz-11], ami megerősíti az ötvözőelemek véletlenszerű eloszlását ezekben az amorf

bevonatokban. A  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer-spektrumhoz hasonlóan itt is a ferromágneses fázis a domináns, ami azt mutatja, hogy az Sn atomok zöme ebben a fázisban van jelen.

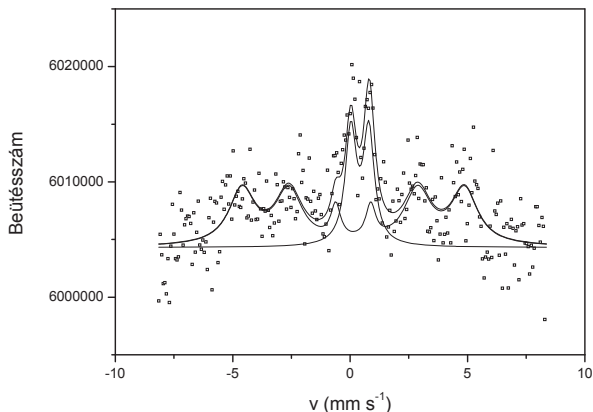


**9.22. ábra.** Az elektrokémiai úton előállított, besugárzatlan Sn-Co-Fe minta  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer-spektruma.

Eredményeink alapján megállapíthatjuk, hogy az általunk alkalmazott elektrokémiai előállítási módszerrel olyan Sn-Co-Fe bevonatokat lehetett előállítani, amelyek csak nagymértékben rendezetlen amorf jellegű Sn-Co-Fe fázisokat tartalmaznak.

Kismértékű, de szignifikáns változások tapasztalhatók az  $5 \times 10^{13}$  ion cm $^{-2}$  dózissal, 246 MeV energiával rendelkező Kr ionokkal besugárzott, elektrokémiai úton előállított Sn-Co-Fe minta  $^{57}\text{Fe}$  (9.23. ábra) és  $^{119}\text{Sn}$  (9.24. ábra) Mössbauer-spektrumaiban a besugárzatlan minta spektrumaihoz képest. Újabb amorf vagy kristályos fázisoknak tulajdonítható komponensek nem lépnek fel a Mössbauer-spektrumokon, viszont kissé módosulnak a ferromágneses és paramágneses Sn-Co-Fe ötvözet fázisoknak megfelelő alspektrumok Mössbauer-paraméterei (9.5. táblázat). Ezek a változások a nagyenergiájú nehézion besugárzásnak a Fe, valamint az Sn atomok mikrokörnyezetében okozott módosulásait tükrözik. A Mössbauer-paraméterekben tapasztalt változások közül a legfigyelemreméltóbb talán a ferromágneses szextettnek tulajdonított Sn-Co-Fe ötvözet fázis átlagos hiperfinom mágneses terének a megváltozása. A hiperfinom mágneses tér

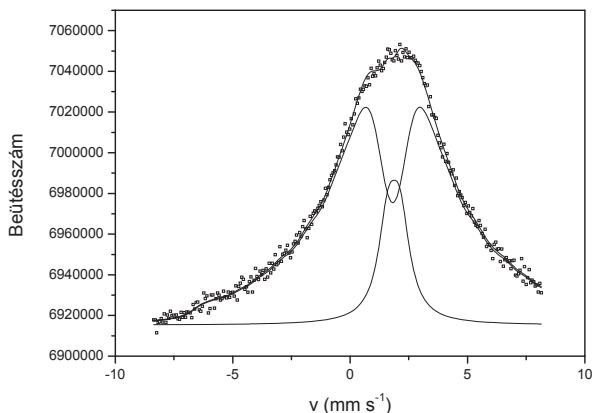
értéke a besugárzatlan mintához képest a  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer-spektrumon kissé megnő, míg az  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer-spektrumon pedig lecsökken. Ezeken kívül, mindkét,  $^{57}\text{Fe}$  és  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer-spektrumon a paramágneses Sn-Co-Fe ötvözet fázishoz tartozó komponens relatív vonalterülete néhány százalékkal nő.



**9.23. ábra.** Az elektrokémiai úton előállított, 246 MeV energiájú Kr ionokkal,  $5 \times 10^{13}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  dózissal besugárzott Sn-Co-Fe minta  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer-spektruma.

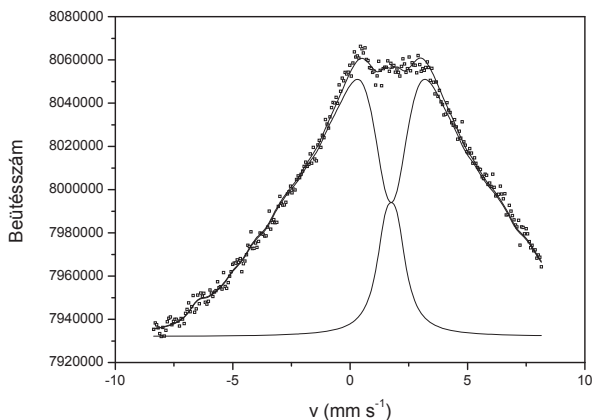
A 246 MeV energiával rendelkező Kr ionokkal besugárzott mintában fellépő változásokkal ellentétes különbségeket tapasztaltunk a besugárzatlan minta és a 710 MeV energiájú Bi ionokkal,  $1 \times 10^{13}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  dózissal besugárzott Sn-Co-Fe minta (9.25. ábra)  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer-spektrumai között. Itt, a ferromágneses és paramágneses Sn-Co-Fe ötvözet fázisokhoz tartozó szextett és dublett komponensek Mössbauer-paraméterei (9.5. táblázat) a 246 MeV energiával rendelkező Kr ionokkal besugárzott mintában tapasztaltaknál még nagyobb mértékben térnek el a besugárzatlan mintáétól, ami a lényegesebben nagyobb energiával rendelkező és jóval nehezebb Bi ionok nagyobb keverő hatásának tulajdonítható. Az  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer-spektrumon a szextett átlagos hiperfinom mágneses tere a 710 MeV energiájú Bi ionok esetében nem csökken tovább,

hanem a 246 MeV energiával rendelkező Kr ionoknál tapasztaltakkal pont ellentétesen, nő és még az alapmintában kimutatott értéket is meghaladja.



**9.24. ábra.** Az elektrokémiai úton előállított, 246 MeV energiájú Kr ionokkal,  $5 \times 10^{13}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  dózissal besugárzott Sn-Co-Fe minta  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer-spektruma.

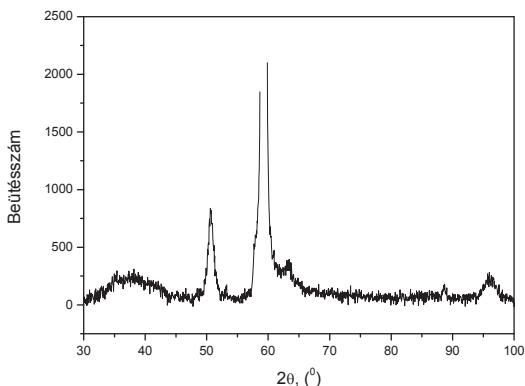
A röntgendiffrakciós mérések eredményei alátámasztják a Mössbauer-mérések által kapottakat. Az elektrokémiai úton előállított besugárzatlan Sn-Co-Fe minta röntgendiffraktogramja a 9.26. ábrán látható. Itt, a  $2\theta = 50,8^\circ$ ,  $2\theta = 60,2^\circ$  és  $2\theta = 88,6^\circ$ -nál látható éles csúcsok a réz hordozó (111), (200) és (211) reflexióit tükrözik. Ahhoz, hogy megbizonyosodjunk a minta amorf jellegében le kellett vágnunk a  $2\theta = 60,2^\circ$ -nál lévő nagyintenzitású réz reflexió csúcsának a nagy részét. Így láthatóvá váltak a minta nagymértékben rendezetlen amorf jellegét mutató széles csúcsok, valamint a  $2\theta = 60,2^\circ$ -nál lévő nagyintenzitású réz (200) reflexiónak a  $\text{CoK}_\beta$  vonala is  $2\theta = 53,1^\circ$ -nál. Az  $5 \times 10^{13}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  dózissal, 246 MeV energiával rendelkező Kr ionokkal, valamint a 710 MeV energiájú Bi ionokkal,  $1 \times 10^{13}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  dózissal történő besugárzások után a röntgendiffraktogramok alakja nem változik, ami összhangban van a Mössbauer-mérések által kapott eredményekkel, hogy a besugárzás után a minták továbbra is amorf állapotúak.



**9.25. ábra.** Az elektrokémiai úton előállított, 710 MeV energiájú Bi ionokkal,  $1 \times 10^{13}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  dózissal besugárzott Sn-Co-Fe minta  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer-spektruma.

A ferromágneses szextett hiperfinom mágneses terében tapasztalt változásokat könnyen meg lehet érteni egy egyszerű modell alapján, ha figyelembe vesszük azt a tényt, hogy a Fe atomok közelében lévő Sn atomok a mennyiségükkel arányosan csökkentik a Fe magok által érzett mágneses tér értékét, ami fordítva érvényes az Sn magokra, vagyis az Sn atomok közelében lévő Fe atomok a mennyiségükkel arányosan növelik az Sn magok által érzett mágneses tér értékét [Sheno-1, Vin-2]. Az alapmintában a ferromágneses Sn-Co-Fe ötvözet fázisban olyan rövidtávú kémiai rendezettség alakult ki, aminek a hatására a Fe magok  $B = 28,7$  T értékű hiperfinom mágneses teret éreznek maguk körül, míg az Sn magok  $B = 5,37$  T értékű transzferált hiperfinom mágneses teret éreznek az őket körülvevő ferromágneses atomok hatása miatt. Az  $5 \times 10^{13}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  dózissal, 246 MeV energiával rendelkező Kr ionokkal történő besugárzás hatására a Fe magok esetében a hiperfinom mágneses tér értéke  $B = 29,4$  T-ra nő, ami azt mutatja, hogy a besugárzatlan mintában lévő rövidtávú kémiai rendezettség úgy módosult, hogy a Fe magok közelében kevesebb Sn atom lett a besugárzás után. Ezzel összhangban, az Sn

magok által érzett transzferált hiperfinom mágneses tér értéke lecsökken  $B = 4,69$  T-ra, ami azt mutatja, hogy az Sn magok közelében kevesebb Fe atom lett.



**9.26. ábra.** Az elektrokémiai úton előállított, besugárzatlan Sn-Co-Fe minta röntgendiffraktogramja.

A szextetre és dublettre vonatkozó izomereltolódás és relatív vonalterület változások (9.5. táblázat) is összeegyeztethetők a besugárzás hatására a rövidtávú kémiai rendezettségben bekövetkező változásokkal. Így, például, a  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer-spektrumokon a dublett esetében az izomereltolódás  $\delta = 0,30 \text{ mm s}^{-1}$ -ről  $\delta = 0,41 \text{ mm s}^{-1}$ -ra tapasztalt növekedése arra utal, hogy a paramágneses amorf Sn-Co-Fe ötvözet fázisban megnőtt az Sn atomok mennyisége. Ugyanakkor, a szextett izomereltolódásának  $\delta = 0,15 \text{ mm s}^{-1}$ -ről  $\delta = 0,13 \text{ mm s}^{-1}$ -ra történő csökkenése a ferromágneses Sn-Co-Fe ötvözet fázis Sn-ban való elszegényedésének lehet a következménye. Ezzel összhangban, a paramágneses fázis relatív vonalterülete növekszik a ferromágneses fázis vonalterületének a rovására, ami arra utal, hogy az Sn atomok egy része a ferromágneses fázisból a paramágnesesbe került át a besugárzás hatására.

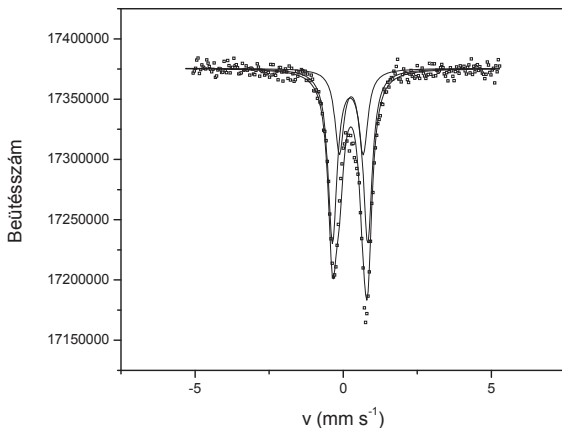
A 710 MeV energiájú Bi ionokkal,  $1 \times 10^{13} \text{ ion cm}^{-2}$  dózissal történő besugárzás hatására az Sn magok által érzett transzferált hiperfinom mágneses tér értéke  $B = 5,58$  T-ra nő. Ez meghaladja még a besugárzatlan mintában tapasztalt értéket is, ami azt mutatja, hogy a Bi ionokkal történő besugárzás után a ferromágneses Sn-Co-Fe ötvözet fázisban

olyan rövidtávú kémiai rendezettség alakul ki, ahol az Sn magok közelében megnövekszik a Fe atomok száma. Ennek alapján kijelenthető, hogy a nagyenergiájú nehézion besugárzás hatására az elektrokémiai úton előállított bevonatokban kialakult nagymértékben rendezetlen amorf ferromágneses és paramágneses Sn-Co-Fe ötvözet fázisok rövidtávú kémiai rendezettségében olyan változások lépnek fel, amelyek függenek a besugárzó ionok energiájától és tömegétől.

A SRIM 2008 programmal [Zie-1] végzett számolások (részletesebben ld. a 10. fejezetben) azt mutatják, hogy mind a 246 MeV energiájú Kr ionokkal, mind pedig a 710 MeV energiájú Bi ionokkal történő besugárzások esetén, az ionokra ható magfékezési erő több nagyságrenddel kisebb, mint az elektronfékezésből adódó érték. Ebből arra lehet következtetni, hogy esetünkben a rövidtávú kémiai rendezettségben tapasztalt változások kialakulása alapvetően a besugárzás által kiváltott termikus spike-ok képződésével hozható kapcsolatba. A termikus spike-ok kialakulása viszont csak egy küszöbérték feletti fékezési erőnél várható [Stu-1, Tou-1, Tou-2]. A 710 MeV energiájú Bi ionok esetében az elektronfékezési erő értéke lényegesen meghaladja az esetünkben várható küszöbértéket [Dam-1, Duf-3, Dun-5]. Ennek alapján a Bi besugárzás esetén megfigyelt változás, amikor megnőtt az Sn atomok mennyisége a Fe környezetében, a Bi ionok által kiváltott további keverési hatásnak felel meg, ami a termikus spike-ban keletkező olvadékban történő diffúzió [Wan-3] következtében módosult rövidtávú kémiai rendezettség következményeként értelmezhető. Ehhez hasonló hatást korábban is tapasztaltak, például,  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20-x}\text{Si}_x$  és  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{80-x}\text{P}_{20}$  amorf ötvözetek esetében [Kuz-17, Kuz-18, Kuz-19], amikor a nagyenergiájú nehézion besugárzás hatására tovább nőtt a rendezetlenség mértéke. A 246 MeV energiájú Kr ionok esetében viszont az elektronfékezési erő értéke némileg a termikus spike-ok kialakulásához szükséges küszöbérték alatt van. Ebből kifolyólag, a Kr besugárzás esetében tapasztalt változás, amikor csökkent az Sn atomok mennyisége a Fe környezetében, a besugárzás által keltett nagyszámú hiba, valamint a részleges szegregáció és újrendeződés [Nol-1, Was-1] következményeként értelmezhető. Ugyanakkor, a termikus spike-ok szerepe ebben az esetben sem zárható ki teljesen, mivel amorf állapotú anyagokon, vékonyrétegeken, valamint szobahőmérsékleten végzett besugárzások [Gup-3, Gup-4] azt mutatták, hogy a küszöbenergia értéke csökkenhet.

#### 9.4. A nagyenergiájú nehézion besugárzás hatása Bi-2223 típusú magashőmérsékleti szupravezetőkben

A besugárzatlan, valamint a 246 MeV energiával rendelkező Kr ionokkal,  $1 \times 10^{11}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  dózissal besugárzott  $(\text{Bi}_{0,93}\text{Pb}_{0,17})_2\text{Sr}_{1,9}\text{Ca}_{2,05}(\text{Cu}_{1,02}\text{Fe}_{0,01})_3\text{O}_y$  összetételű Bi-2223 típusú magashőmérsékleti szupravezető minták Mössbauer-spektrumai a 9.27-9.28. ábrákon láthatók. A Mössbauer-spektrumok paramétereit a 9.6. táblázatban foglaltuk össze.

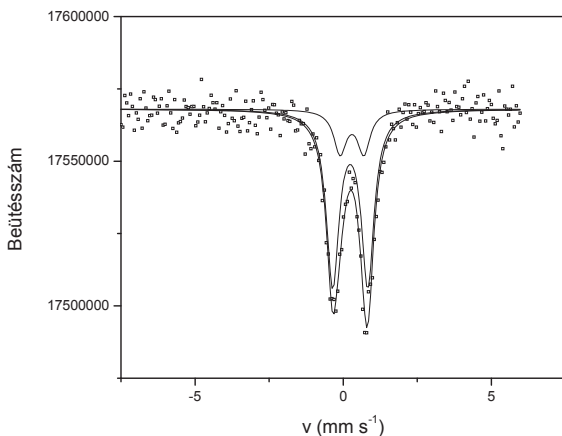


**9.27. ábra.** A besugárzatlan  $(\text{Bi}_{0,93}\text{Pb}_{0,17})_2\text{Sr}_{1,9}\text{Ca}_{2,05}(\text{Cu}_{1,02}\text{Fe}_{0,01})_3\text{O}_y$  összetételű Bi-2223 típusú magashőmérsékleti szupravezető minta Mössbauer-spektruma.

A besugárzatlan  $(\text{Bi}_{0,93}\text{Pb}_{0,17})_2\text{Sr}_{1,9}\text{Ca}_{2,05}(\text{Cu}_{1,02}\text{Fe}_{0,01})_3\text{O}_y$  összetételű Bi-2223 típusú magashőmérsékleti szupravezető minta Mössbauer-spektrumát (9.27. ábra) két dublett komponensre bontottuk fel a korábbi munkák alapján [Kuz-12, Kuz-13, Kuz-14, Kuz-15], amelyek a Fe atomoknak a minta kristályrácsában elfoglalt kétféle pozíciójának felelnek meg. Így, a Mössbauer-paraméterek alapján (9.6. táblázat) az 1. dublett a síknégyzetes oxigénkoordinációjú Cu(Fe) helyeket tükrözi, míg a 2. dublett pedig az ötös,



piramisos oxigénkoordinációjú Cu(Fe) pozícióknak felel meg (6.2. ábra). A dublettek relatív vonalterületéből az látszik, hogy a Fe atomok a síknégyzetes oxigénkoordinációjú helyeket részesítik előnyben.



**9.28. ábra.** A 246 MeV energiájú Kr ionokkal,  $1 \times 10^{11}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  dózissal besugárzott  $(\text{Bi}_{0,93}\text{Pb}_{0,17})_2\text{Sr}_{1,9}\text{Ca}_{2,05}(\text{Cu}_{1,02}\text{Fe}_{0,01})_3\text{O}_y$  összetételű Bi-2223 típusú magashőmérsékleti szupravezető minta Mössbauer-spektruma.

A  $(\text{Bi}_{0,93}\text{Pb}_{0,17})_2\text{Sr}_{1,9}\text{Ca}_{2,05}(\text{Cu}_{1,02}\text{Fe}_{0,01})_3\text{O}_y$  összetételű Bi-2223 típusú magashőmérsékleti szupravezető minta röntgendiffrakcióval, elektromos ellenállásméréssel, pásztázó elektronmikroszkóppal és energiadiszperzív analízissel is karakterizálva lett. A minta röntgendiffraktogramja (9.29. ábra) kizárólag a 2223 fázisra jellemző reflexiókat mutatja, ami a minta szennyező mentes előállítását és egyfázis jellegét bizonyítja.

A minta felületéről készült pásztázó elektronmikroszkópos felvétel (9.30. ábra) azt mutatja, hogy a minta jól szinterelt, nagyméretű szupravezető kristallitokból áll. A felvételen bejelölt pontokból származó energiadiszperzív analízis görbéjét mutatja a 9.31. ábra. Ezen jól láthatók a szupravezető kristallitokat alkotó egyes elemek.

Különösen fontos a vas előfordulásának a kimutatása, ami a vas szupravezető fázisba való beépülését igazolja.

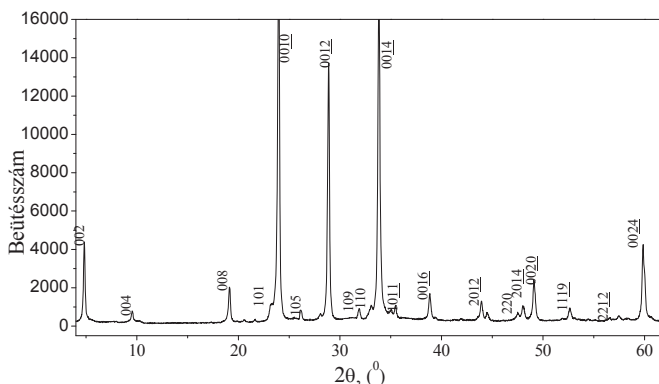
Az elektromos ellenállás hőmérsékletfüggése (9.32. ábra) jól megfelel a Bi-2223 fázisra jellemző viselkedésnek, és  $T_c = 102$  K átmeneti hőmérsékletet mutat.

**9.6. táblázat.** A besugárzatlan, valamint a 246 MeV energiájú Kr ionokkal,  $1 \times 10^{11}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  dózissal besugárzott  $(\text{Bi}_{0,93}\text{Pb}_{0,17})_2\text{Sr}_{1,9}\text{Ca}_{2,05}(\text{Cu}_{1,02}\text{Fe}_{0,01})_3\text{O}_y$  összetételű Bi-2223 típusú magashőmérsékleti szupravezető minták Mössbauer-paraméterei.

Mössbauer-paraméterek	Besugárzatlan minta	$1 \times 10^{11}$ ion $\text{cm}^{-2}$ dózissal besugárzott minta
$\delta$ (1. dublett), $\text{mm s}^{-1}$	0,23	0,23
$\mathcal{A}$ (1. dublett), $\text{mm s}^{-1}$	1,18	1,18
$\delta$ (2. dublett), $\text{mm s}^{-1}$	0,27	0,28
$\mathcal{A}$ (2. dublett), $\text{mm s}^{-1}$	0,80	0,78
$\mathcal{A}$ (1. dublett), %	68,3	80,3
$\mathcal{A}$ (2. dublett), %	31,7	19,7

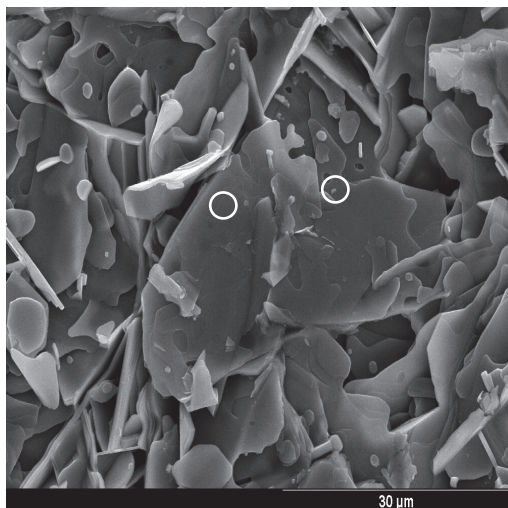
Az  $1 \times 10^{11}$  ion  $\text{cm}^{-2}$  dózissal, 246 MeV energiával rendelkező Kr ionokkal besugárzott  $(\text{Bi}_{0,93}\text{Pb}_{0,17})_2\text{Sr}_{1,9}\text{Ca}_{2,05}(\text{Cu}_{1,02}\text{Fe}_{0,01})_3\text{O}_y$  összetételű Bi-2223 típusú magashőmérsékleti szupravezető minta Mössbauer-spektrumában (9.28. ábra) határozott változások tapasztalhatók a besugárzatlan minta spektrumához képest. A spektrumon nem lépnek fel új komponensek. A minta spektruma a besugárzatlan mintához hasonlóan jól illeszthető két dublettel, amelyek izomereltolódása és kvadrupólus felhasadása megfelel a besugárzatlan minta esetén mért értékekkel (9.6. táblázat). A besugárzatlan és a besugárzott minták spektrumai közötti legkiemelkedőbb különbség a két dublett relatív vonalterületének a megváltozásában tapasztalható. A besugárzás hatására az 1. dublett 2. dubletthez viszonyított vonalterületének az aránya 2/1-ről megnő

4/1-re. Ezenkívül, a dublettek vonalszélessége  $W = 0,37 \text{ mm s}^{-1}$ -ről  $W = 0,47 \text{ mm s}^{-1}$ -ra nő a besugárzás után.

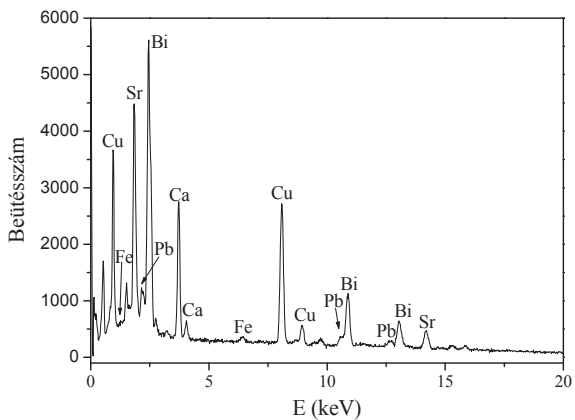


**9.29. ábra.** A  $(\text{Bi}_{0,92}\text{Pb}_{0,17})_2\text{Sr}_{1,9}\text{Ca}_{2,05}(\text{Cu}_{1,02}\text{Fe}_{0,01})_3\text{O}_y$  összetételű Bi-2223 típusú magashőmérsékleti szupravezető minta röntgendiffraktoGRAMJA.

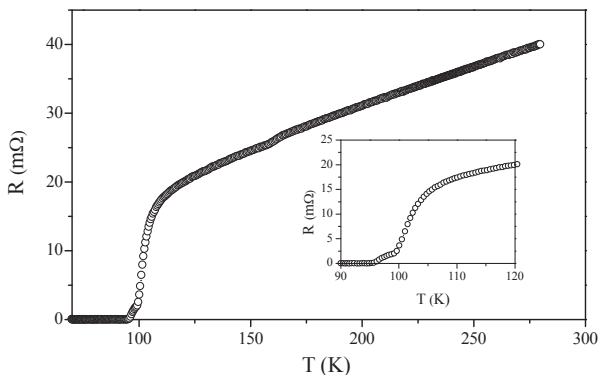
Tekintetbe véve, hogy az 1. dubletet a síknégyzetes oxigénkoordinációjú Cu(Fe) helyekhez, a 2. dubletet pedig az ötös, piramisos oxigénkoordinációjú Cu(Fe) pozíciókhoz rendeltük, az általunk a Mössbauer-spektrumokban tapasztalt változásokból az következik, hogy a nagyenergiájú nehézion besugárzás hatására a síknégyzetes oxigénkoordinációjú helyeken lévő Fe atomok száma megnő az ötös, piramisos oxigénkoordinációjú helyeket elfoglaló Fe atomok számának a rovására. Esetünkben ez nem azt jelenti, hogy a Fe atomok az egyik helyről a másikra mennek át, hanem az ötös, piramisos oxigénkoordinációjú helyeket elfoglaló Fe atomok síknégyzetes oxigénkoordinációba kerülnek azáltal, hogy a Fe-nak az apikális oxigénnel alkotott kötése felbomlik a besugárzás hatására.



**9.30. ábra.** A  $(\text{Bi}_{0,93}\text{Pb}_{0,17})_2\text{Sr}_{1,9}\text{Ca}_{2,05}(\text{Cu}_{1,02}\text{Fe}_{0,01})_3\text{O}_y$  összetételű Bi-2223 típusú magashőmérsékleti szupravezető minta pásztázó elektronmikroszkópos felvétele.



**9.31. ábra.** A  $(\text{Bi}_{0,93}\text{Pb}_{0,17})_2\text{Sr}_{1,9}\text{Ca}_{2,05}(\text{Cu}_{1,02}\text{Fe}_{0,01})_3\text{O}_y$  összetételű Bi-2223 típusú magashőmérsékleti szupravezető minta energiadiszperzív analízis görbéje.



**9.32. ábra.** A  $(\text{Bi}_{0,93}\text{Pb}_{0,17})_2\text{Sr}_{1,9}\text{Ca}_{2,05}(\text{Cu}_{1,02}\text{Fe}_{0,01})_3\text{O}_y$  összetételű Bi-2223 típusú magashőmérsékleti szupravezető minta elektromos ellenállásának a hőmérsékletfüggése.

Ezt az átrendeződési folyamatot azzal a feltevéssel lehetne megmagyarázni, hogy a Fe és az apikális oxigén közötti kötések különböznek a síkban lévő Fe és oxigén atomok kötésétől. Ugyanis, az apikális irányban lévő gyengébb kötés jóval nagyobb roncsolást tesz lehetővé a 246 MeV energiával rendelkező Kr ionok számára. Ez összhangban van azzal a korábbi feltevéssel, hogy míg a síknégyzetes oxigénkoordinációjú Fe és oxigén atomok kötése fémes jellegű, addig az ötös, piramisos oxigénkoordinációban lévő Fe és az apikális oxigén atomok közötti kötés ionos jellegű [Kuz-14]. Ennek alapján kijelenthető, hogy eredményeink alátámasztják azt a feltevést, hogy a Bi-2223 típusú magashőmérsékleti szupravezetőkben a Cu síkbeli oxigénnel alkotott kötése lényegesen különbözik a Cu apikális oxigénnel alkotott kötésétől.

Eredményeink alapján megállapíthatjuk, hogy a nagyenergiájú nehézionokkal (246 MeV Kr) történő besugárzás hatására a Bi-2223 típusú magashőmérsékleti szupravezetők  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer-spektrumaiban a kétféle oxigénkoordinációban lévő Cu-helyeknek megfelelő alspektrumok területaránya megváltozik, a síknégyzetes oxigénkoordinációjú helyeken lévő Fe atomok száma megnő az ötös, piramisos

oxigénkoordinációjú helyeket elfoglaló Fe atomok számának a rovására. Ez azzal magyarázható, hogy a besugárzás hatására a Cu apikális oxigénnel alkotott kötése könnyen felbomlik, ami azt mutatja, hogy az ilyen típusú magashőmérsékleti szupravezetőkben a Cu síkbeli oxigénnel alkotott fémjelű kötése lényegesen különbözik a Cu apikális oxigénnel alkotott ionos jellegű kötésétől.

Eredményeink összhangban vannak, valamint kiegészítik az irodalomban fellelhető, a szupravezetők sugárzási károsodásának a tanulmányozására irányuló kutatásokat. Wu és munkatársai [Wu-1] 200 keV energiájú protonokkal besugárzott  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  magashőmérsékleti szupravezetőkön mutatták ki a sugárzási károsodásnak a szupravezetőkre kifejtett anizotrop jellegét. Zhu és munkatársai [Zhu-1] hasonló eredményekre jutottak a nagyenergiájú nehézionokkal besugárzott  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  és  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  magashőmérsékleti szupravezetők esetében. Eredményeik azt mutatták, hogy a besugárzás lényegesen több hiba kialakulásához vezet a *c*-tengely irányában, mint az *ab*-síkbán, amit a besugárzás hatására fellépő anizotrop termikus spike-ok kialakulásával magyaráztak. Így eredményeink a besugárzás hatására fellépő termikus spike-ok által a Cu-O rétegek síkjaival párhuzamosan kialakuló kolumnáris hibák [Hen-2, Sze-11] kialakulásával magyarázhatók. Ennek megfelelően, a Cu(Fe) és az apikális oxigén atomok közötti kötés a sugárzás által keltett kolumnáris hibák hatására bomlik fel.

## 10. A kísérleti eredmények együttes értékelése

A korábbi fejezetekben ismertetett egyes anyagokon alkalmazott besugárzásokra vonatkozóan a SRIM 2008 programmal [Zie-1] kiszámolt fékezési erők értékei a 10.1. táblázatban láthatók. Ezekből az adatokból jól látható, hogy valamennyi rendszerre és besugárzásra vonatkozóan a besugárzó ionok az energiájuk döntő részét az elektronfékezés révén adják le. Ez jól megfelel annak, hogy nehézion besugárzásnál nagyenergián az elektronfékezés dominál, míg kisenergián a magfékezés van túlsúlyban [Schil-1, Was-1]. Fémes anyagokban, amelyeket esetünkben is vizsgáltunk, az elektronfékezés tartományában a termikus spike-ok játsszák a fő szerepet [Tou-1, Tou-2]. Azonban, a mi esetünkben számolt elektronfékezési erő értékek sok esetben az irodalomban található, tömörszerű mintára jellemző, a termikus spike-ok kialakulására vonatkozó küszöbértékek alatt vannak [Dam-1, Duf-3, Dun-5]. Ugyanakkor, az általunk alkalmazott besugárzási körülmények között (szobahőmérsékleten, 2,86 MeV u<sup>-1</sup> Kr ionsebesség) vékonyrétegekben és nagyszámú hibát tartalmazó anyagokban a küszöbértékek [Gup-3, Gup-4, Wan-2] már alatta vannak az általunk számítottakkal. Ebből következően, a nagyenergiájú nehézion besugárzás hatására esetünkben tapasztalt változások mindenkor döntően a termikus spike mechanizmus révén jönnek létre. Ennek alapján, minden kísérleti eredményünket a termikus spike mechanizmus modelljének a keretében tárgyaljuk.

**10.1. táblázat.** A vizsgált anyagokra és ionokra vonatkozó, a SRIM 2008 programmal számolt fékezési erők értékei.

Minta	Elektronfékezési erő, keV nm <sup>-1</sup>		Magfékezési erő, keV nm <sup>-1</sup>	
	246 MeV Kr	710 MeV Bi	246 MeV Kr	710 MeV Bi
Fe-Ni-Cr (párologtatott)	24,74	—	0,04	—
Fe-Ni-Cr (elektrokémiai)	23,34	—	0,04	—
Fe	24,10	58,60	0,04	0,17
Sn-Co-Fe	19,98	48,86	0,03	0,14
Bi-2223	9,87	—	0,02	—

A párologtatott Fe-Ni-Cr multirétegek nagyenergiájú nehézion besugárzása révén létrejött nagymértékben rendezetlen ferromágneses és paramágneses Fe-Ni-Cr ötvözet fázisok a besugárzás keverő hatásának tulajdoníthatók. Ez a besugárzás alatt létrejövő termikus spike-okban, olvadáék állapotban megvalósuló ötvözőelem diffúzióval hozható kapcsolatba [Bol-2, Bol-3, Wan-3]. Ez jól megfelel más multirétegekben, a besugárzás hatására tapasztalt, az ionok nyomvonala mentén kialakult termikus spike-okban fellépő diffúzió által okozott változásoknak [Gup-1, Kac-1, Wan-3]. Az a kísérleti tapasztalatunk, hogy mind a rendezetlen ferromágneses, mind pedig a rendezetlen paramágneses fázis relatív mennyisége nő a besugárzási dózis növelésével megfelel azoknak az eseteknek, ahol nagyobb dózisnál nagyobb hatást tapasztaltak [Aud-5, Ghi-1, Giv-1, Tri-4]. Ez azzal hozható kapcsolatba, hogy nagyobb dózisnál nagyobb mennyiségű termikus spike jön létre.

Az elektrokémiai úton előállított amorf Fe-Ni-Cr ötvözet bevonatok esetében a nagyenergiájú nehézion besugárzás hatására tapasztalt nagymértékben rendezetlen, amorf paramágneses ötvözet fázis kialakulása egy korábbi amorf állapot rövidtávú kémiai rendezettségének a megváltozása révén ugyancsak a besugárzás keverő hatásának tulajdonítható, aminek a fő hatásmechanizmusa a termikus spike-okban végbemenő ötvözőelem diffúzió [Bol-2, Bol-3, Wan-3]. Az elektrokémiai leválasztás alatt a mintában létrejövő amorf állapot rövidtávú kémiai rendezettségének a kialakításában a kémiai erők is szerepet játszanak [Din-1], míg a termikus spike belsejében lévő olvadáékban a folyadékállapothoz hasonló rendezetlenség irányába történik az átalakulás, ami hirtelen befagy, és egy rendezetlenebb amorf állapot kialakulására vezet. Ez összhangban van azzal az eredményünkkel, hogy a besugárzás hatására képződött amorf fázis rendezetlenségének a mértéke megnövekedett. Eredményeinket alátámasztják azok a kutatások, amelyekben hasonló változásokat tapasztaltak gyorshűtéssel előállított amorf ötvözeteken a nagyenergiájú nehézion besugárzás hatására [Kuz-17, Kuz-18, Kuz-19]. Ebben az esetben is a tapasztalt dóziszfüggés a nagyobb mennyiségű termikus spike létrejöttével magyarázható.

Az elektrokémiai úton előállított Fe bevonatok esetében a nagyenergiájú nehézion besugárzás hatására tapasztalt részleges amorfizáció a termikus spike-okban megolvadt és  $\sim 10^{14} \text{ K s}^{-1}$  sebességgel lehűlt amorf Fe kialakulásával magyarázható. Az általunk



alkalmazott ionokra a SRIM 2008 programmal számolt Fe-ra vonatkozó elektronfűkezési erők értékeit (10.1. táblázat) összehasonlítva az irodalomban közölt tömbszerű Fe mintára vonatkozó  $\sim 40 \text{ keV nm}^{-1}$  [Dam-1, Duf-3, Dun-5] küszöbértékkel az látszik, hogy a Bi besugárzás esetén a küszöbérték felett vagyunk, míg a Kr besugárzás esetében nem érjük el ezt a küszöbértéket. Jól ismert tény, hogy a küszöbérték csökken vékonyrétegekben és nagyszámú hibát tartalmazó anyagokban [Gup-3, Gup-4], amely feltételek az elektrokémiai úton leválasztott mintáinkban fennállnak. Ezenkívül, kimutatták, hogy vékonyrétegekben nem kizárólagosan csak az elektronfűkezési erő határozza meg a küszöbértéket, hanem az ionok sebességét is figyelembe kell venni [Wan-2]. Vékonyrétegek esetében a küszöbérték  $24\text{-}31 \text{ keV nm}^{-1}$  tartományba esik a  $2\text{-}25 \text{ MeV u}^{-1}$  ionsebességeknél. Ennek megfelelően az általunk alkalmazott Kr besugárzásra vonatkozó elektronfűkezési erő már a küszöbérték felett van, ami így magyarázza a kísérletileg megfigyelt amorfizációt. A Bi besugárzás esetében tapasztalt, a Kr besugárzásánál nagyobb mértékű amorfizáció a magasabb elektronfűkezési erővel hozható kapcsolatba. A dózisfüggés jól megfelel az irodalomban leírt eseteknek, ahol a besugárzás hatására keletkezett különféle amorf fázisok mennyisége nőtt a besugárzási dózis növelésével [Aud-5, Ghi-1, Giv-1, Tri-4].

Az elektrokémiai úton előállított Fe bevonatok esetében a nagyenergiájú nehézion besugárzás hatására tapasztalt szuperparamágneses Fe fázis kialakulása a termikus spike-ok lefolyása alatt végbemenő átkristályosodás következtében fellépő rendkívül kis szemcseméretű Fe fázis kialakulásával hozható kapcsolatba. Ez jól megfelel a napszél besugárzás hatására a holdközvetekben, az amorf rétegeknél kialakuló szuperparamágneses állapotú Fe esetében tapasztaltaknak [Hous-1, Hous-2, Kel-1, Ker-1]. A szuperparamágneses Fe esetében tapasztalt dózis- és ionfüggés jól magyarázható azzal a ténnyel, hogy az egy nagyságrenddel több vagy a nagyobb energiával és tömeggel rendelkező ionok lényegesen nagyobb hatást tudnak kifejteni, ami a szuperparamágneses tartományok átfedését és a szuperparamágnességhez tartozó kritikus méret túllépését, a szuperparamágneses állapot részleges megszűnését eredményezheti.

Az elektrokémiai úton előállított amorf Sn-Co-Fe ötvözet bevonatok esetében a nagyenergiájú nehézion besugárzás hatására tapasztalt az amorf állapotnak a rövidtávú kémiai rendezettség megváltozását magába foglaló átalakulása, az elektrokémiai úton

előállított amorf Fe-Ni-Cr ötvözet bevonatok esetéhez hasonlóan, a besugárzás keverő hatásának tulajdoníthatóan megy végbe, aminek a fő hatásmechanizmusa a termikus spike-okban végbemenő ötvözőelem diffúzió [Bol-2, Bol-3, Wan-3]. Az elektrokémiai úton előállított Fe bevonatok esetéhez hasonlóan magyarázható a Kr ionok esetében tapasztalt elektronfékezési erőnek a küszöbnél kissé alacsonyabb értéke mellett megvalósuló hatás. Ebben az esetben azonban a nagyenergiájú nehézion besugárzás által keltett nagyszámú hibát, valamint a részleges szegregációt és újrendeződést is figyelembe kell venni [Nol-1, Was-1].

A Bi-2223 típusú magashőmérsékleti szupravezetők esetében a nagyenergiájú nehézion besugárzás hatására tapasztalt változások a termikus spike-ok által keltett kolumnáris hibák [Hen-2, Sze-11] kialakulásával magyarázhatók, amelyek döntően a síknégyzetes oxigénkoordinációjú Cu atomokat tartalmazó *ab* sík mentén alakulnak ki [Zhu-1], aminek a hatására a Cu atomoknak az apikális oxigén atomokkal alkotott kötéseik részlegesen felbomlanak. Eredményeink összhangban vannak, valamint kiegészítik az irodalomban fellelhető, a szupravezetők sugárzási károsodásának a tanulmányozására irányuló kutatásokat [Band-1, Bane-1, Bane-2, Ike-1, Ike-2, Ike-3, Koh-1, Sen-1, Zhu-1].

A ferromágneses fázisokat tartalmazó vékonyrétegekben a nagyenergiájú nehézion besugárzás hatására a szextettek relatív vonalintenzitásában általunk tapasztalt spinorientáció változások a sugárzás által keltett, a minták felületére merőlegesen irányuló nagymennyiségű hibát tartalmazó, henger alakú látens nyomok feszültségterének a spinekre gyakorolt orientáló hatásával hozhatók kapcsolatba [Kop-1]. Ez összhangban van a nagyenergiájú nehézion besugárzás hatására más anyagokon tapasztalt hasonló változásokkal [Kuz-17, Tou-6].

## 11. Eredmények összefoglalása

A nagyenergiájú nehézion besugárzás hatásának, elsősorban a Mössbauer-spektroszkópia segítségével történő vizsgálatának során a párologtatással előállított 50%Fe-25%Ni-25%Cr összetételű multirétegeken, elektrokémiai úton előállított amorf 8%Fe-3%Ni-89%Cr, kristályos  $\alpha$ -Fe, valamint amorf 48%Sn-23%Co-29%Fe vékonyrétegeken és  $(\text{Bi}_{0.93}\text{Pb}_{0.17})_2\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.05}(\text{Cu}_{1.02}\text{Fe}_{0.01})_3\text{O}_y$  összetételű Bi-2223 típusú magashőmérsékleti szupravezetőkön kapott fontosabb eredményeink a következők:

1. Kimutattuk, hogy a nagyenergiájú nehézionokkal (246 MeV Kr) történő besugárzás hatására a párologtatott 50%Fe-25%Ni-25%Cr összetételű multirétegekben:

a. nagymértékben rendezetlen ferromágneses és paramágneses fázisok lépnek fel. Ezek a fázisok a nemegyensúlyi Fe-Ni-Cr ternér ötvözetek fázisaival azonosíthatók;

b. mind a rendezetlen ferromágneses, mind pedig a rendezetlen paramágneses fázis relatív mennyisége nő a besugárzási dózis növelésével;

c. a fellépő ferromágneses és paramágneses fázisok metastabilisak, izotermikus hőkezelés alkalmazásával az egyensúlyi Fe-Ni-Cr ternér ötvözeté alakulnak át.

2. Megmutattuk, hogy a nagyenergiájú nehézionokkal (246 MeV Kr) történő besugárzás hatására az elektrokémiai úton előállított 8%Fe-3%Ni-89%Cr összetételű paramágneses amorf bevonatokban:

a. egy újabb, nagymértékben rendezetlen, amorf paramágneses fázis lép fel. Ez a besugárzás által az amorf állapot rövidtávú kémiai rendezettségében indukált változásokat tükrözi;

b. a fellépő paramágneses fázis relatív mennyisége nő a besugárzási dózis növelésével.

3. Kimutattuk, hogy a nagyenergiájú nehézionokkal (246 MeV Kr, 710 MeV Bi) történő besugárzás hatására az elektrokémiai úton előállított kristályos állapotú ferromágneses  $\alpha$ -Fe bevonatokban:

a. a Fe részleges amorfizációja valósul meg;

b. a fellépő ferromágneses amorf Fe fázis relatív mennyisége növekszik mind a besugárzáshoz felhasznált ionok energiájának, mind pedig azok tömegének növekedtével;

c. a fellépő ferromágneses amorf Fe fázis relatív mennyisége nő a besugárzási dózis növelésével.

4. Kimutattuk, hogy a nagyenergiájú nehézionokkal (246 MeV Kr, 710 MeV Bi) történő besugárzás hatására az elektrokémiai úton előállított kristályos állapotú ferromágneses  $\alpha$ -Fe bevonatokban egy paramágneses fázis is fellép, amely szuperparamágneses Fe-nak feleltethető meg.

5. Megmutattuk, hogy a nagyenergiájú nehézionokkal (246 MeV Kr, 710 MeV Bi) történő besugárzás hatására az elektrokémiai úton előállított új típusú, 48%Sn-23%Co-29%Fe összetételű amorf bevonatokban az amorf állapotnak a rövidtávú kémiai rendezettség megváltozását magába foglaló átalakulása megy végbe, melynek mértéke függ a besugárzáshoz felhasznált ionok energiájától és tömegétől.

6. Azt találtuk, hogy a nagyenergiájú nehézionokkal (246 MeV Kr) történő besugárzás hatására a Bi-2223 típusú magashőmérsékleti szupravezetők  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer-spektrumaiban a kétféle oxigénkoordinációban lévő Cu-helyeknek megfelelő alspektrumok területaránya megváltozik, a síknégyzetes oxigénkoordinációjú helyeken lévő Fe atomok száma megnő az ötös, piramisos oxigénkoordinációjú helyeket elfoglaló Fe atomok számának a rovására. Ez azzal magyarázható, hogy a besugárzás hatására a Cu apikális oxigénnel alkotott kötése könnyen felbomlik, ami azt mutatja, hogy az ilyen típusú magashőmérsékleti szupravezetőkben a Cu síkbeli oxigénnel alkotott fémességű kötése lényegesen különbözik a Cu apikális oxigénnel alkotott ionos jellegű kötéstől.

## 12. Köszönetnyilvánítás

Elsősorban köszönetet mondok témavezetőimnek, Dr. Kuzmann Ernőnek és Dr. Havancsák Károlynak, hogy támogatták, és iránymutatásukkal, valamint tanácsaikkal segítettek munkámat.

Köszönöm Dr. Vétes Attila professzor úrnak, a volt ELTE-MTA Nukleáris Szerkezetvizsgáló Kutatócsoport vezetőjének, valamint Dr. Homonnay Zoltánnak, a Magkémiai Laboratórium vezetőjének, hogy lehetővé tették a munkám elkészítését a Laboratóriumban.

Köszönöm C.U. Chisholm, G. Grizner, M. El-Sharif és C. Tosello professzoroknak, hogy rendelkezésemre bocsátották mintáikat, valamint Dr. V. Skuratovnak, hogy segítséget nyújtott a nagyenergiájú nehézion besugárzásoknál.

Végül köszönetet mondok a Magkémiai Laboratórium és a volt Szilárdtestfizikai Tanszék valamennyi munkatársának a munkám során nyújtott segítségéért.

### 13. Irodalomjegyzék

- [Afa-1] A.M. Afanas'ev, M.A. Chuev: JETP Lett. **74** (2001) 107
- [Afa-2] A.M. Afanas'ev, M.A. Chuev: JETP Lett. **77** (2003) 415
- [Ahr-1] T.J. Ahrens (Ed.): Mineral Physics and Crystallography: A Handbook of Physical Constants (American Geophysical Union, Washington, 1995)
- [Alm-1] A. Almazouzi, T. Diaz de la Rubia, S. Ishino, N.Q. Lam, B.N. Singh, H. Trinkaus, M. Victoria, S.Zinkle: J. Nucl. Mater. **251** (1997) 291
- [Ash-1] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin: Solid State Physics (Saunders College, Philadelphia, 1988)
- [Ass-1] W. Assmann, M. Dobler, D.K. Avasthi, S. Kruijer, H.D. Mieskes, H. Nolte: Nucl. Instrum. Meth. B **146** (1998) 271
- [Aud-1] A. Audouard, E. Balanzat, J.C. Jousset, G. Fuchs, D. Lesueur, L. Thomé: Mater. Sci. Forum **97-99** (1992) 631
- [Aud-2] A. Audouard, E. Balanzat, J.C. Jousset, G. Fuchs, D. Lesueur, L. Thomé: J. Phys. Condens. Mat. **5** (1993) 995
- [Aud-3] A. Audouard, J. Dural, M. Toulemonde, A. Lovas, G. Szenes, L. Thomé: Phys. Rev. B **54** (1996) 15690
- [Aud-4] A. Audouard, M. Toulemonde, G. Szenes, L. Thomé: Nucl. Instrum. Meth. B **146** (1998) 233
- [Aud-5] A. Audouard, E. Balanzat, S. Bouffard, J.C. Jousset, A. Chamberod, A. Dunlop, D. Lesueur, G. Fuchs, R. Spohr, J. Vetter, L. Thomé: Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 875
- [Ava-1] D.K. Avasthi, W. Assmann, H. Nolte, H.D. Mieskes, H. Huber, E.T. Subramaniam, A. Tripathi, S. Ghosh: Nucl. Instrum. Meth. B **156** (1999) 143
- [Banc-1] G.M. Bancroft: Mössbauer Spectroscopy: An Introduction for Inorganic Chemists and Geochemists (McGraw-Hill, London, 1973)
- [Band-1] T. Bandyopadhyay, R. Kumar, D. Kanjilal, A. Gupta, S.B. Samanta, A.V. Narlikar, S. Ramasamy: Nucl. Instrum. Meth. B **156** (1999) 58
- [Bane-1] T. Banerjee, R. Kumar, D. Kanjilal, S. Ramasamy: Physica C **341-348** (2000) 1185

- [Bane-2] T. Banerjee, S.B. Samanta, A. Gupta, D. Kanjilal, R. Kumar, S. Ramasamy, A.V. Narlikar: Solid State Commun. **123** (2002) 117
- [Barb-1] A. Barbu, A. Dunlop, D. Lesueur, R.S. Averback: Europhys. Lett. **15** (1991) 37
- [Barr-1] C.S. Barrett, T.B. Massalski: Structure of Metals (McGraw-Hill, New York, 1966)
- [Bau-1] P. Bauer, C. Dufour, C. Jaouen, G. Marchal, J. Pacaud, J. Grilhé, J.C. Jousset: J. Appl. Phys. **81** (1997) 116
- [Bed-1] J.G. Bednorz, K.A. Müller: Z. Phys. B **64** (1986) 189
- [Bel-1] R. Bellissent, G. Galli, M.W. Grinstaff, P. Migliardo, K.S. Suslick: Phys. Rev. B **48** (1993) 15797
- [Bend-1] M. Bender, H. Kollmus, H. Reich-Sprenger, M. Toulemonde, W. Assmann: Nucl. Instrum. Meth. B **267** (2009) 885
- [Beny-1] A. Benyagoub, A. Chamberod, J.C. Dran, A. Dunlop, F. Garrido, S. Klaumünzer, L. Thomé: Nucl. Instrum. Meth. B **107** (1996) 189
- [Ber-1] K. Bernhard, G. Gritzner, X.-Z. Wang, D. Bäuerle: J. Solid State Chem. **86** (1990) 293
- [Bet-1] H. Bethe: Z. Phys. A **76** (1932) 293
- [Bol-1] W. Bolse: Mater. Sci. Eng. A **253** (1998) 194
- [Bol-2] W. Bolse: Surf. Coat. Tech. **158-159** (2002) 1
- [Bol-3] W. Bolse, B. Schattat: Nucl. Instrum. Meth. B **209** (2003) 32
- [Bol-4] W. Bolse: Radiat. Meas. **36** (2003) 597
- [Bol-5] B. Schattat, W. Bolse: Nucl. Instrum. Meth. B **225** (2004) 105
- [Bou-1] D. Bourgault, S. Bouffard, M. Toulemonde, D. Groult, J. Provost, F. Studer, N. Nguyen, B. Raveau: Phys. Rev. B **39** (1989) 6549
- [Bro-1] S.D. Brorson, A. Kazeroonian, J.S. Moodera, D.W. Face, T.K. Cheng, E.P. Ippen, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus: Phys. Rev. Lett. **64** (1990) 2172
- [Car-1] M. Caron, H. Rothard, M. Toulemonde, B. Gervais, M. Beuve: Nucl. Instrum. Meth. B **245** (2006) 36
- [Che-1] A. Chettah, H. Kucal, Z.G. Wang, M. Kac, A. Meftah, M. Toulemonde: Nucl. Instrum. Meth. B **267** (2009) 2719

- [Che-2] A. Chettah, Z.G. Wang, M. Kac, H. Kucal, A. Meftah, M. Toulemonde: Nucl. Instrum. Meth. B **245** (2006) 150
- [Chi-1] C.U. Chisholm, E. Kuzmann, M. El-Sharif, O. Doyle, S. Stichleutner, K. Solymos, Z. Homonnay, A. Vértés: Appl. Surf. Sci. **253** (2007) 4348
- [Chi-2] C.U. Chisholm, E. Kuzmann, O. Doyle, M. El-Sharif, S. Stichleutner, Z. Homonnay, K. Solymos, A. Vértés: J. Radioanal. Nucl. Ch. **266** (2005) 533
- [Chu-1] S. Chu, M.E. McHenry: Physica C **337** (2000) 229
- [Civ-1] L. Civale, A.D. Marwick, T.K. Worthington, M.A. Kirk, J.R. Thompson, L. Krusin-Elbaum, Y. Sun, J.R. Clem, F. Holtzberg: Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 648
- [Cost-1] J.R. Cost, J.O. Willis, J.D. Thompson, D.E. Peterson: Phys. Rev. B **37** (1988) 1563
- [Costa-1] B.F.O. Costa, G. LeCaër, J.M. Loureiro, V.S. Amaral: J. Alloy. Compd. **424** (2006) 131
- [Cou-1] J.Y. Coulter, J.O. Willis, M.P. Maley, J.L. Ullmann: Physica C **412-414** (2004) 1079
- [Dam-1] H. Dammak, A. Dunlop, D. Lesueur: Nucl. Instrum. Meth. B **107** (1996) 204
- [Dan-1] J. Danon: Lectures on the Mössbauer Effect (Gordon and Breach, New York, 1968)
- [Dev-1] A. Radhika Devi, V. Seshu Bai, P.V. Patanjali, R. Pinto, N. Harish Kumar, S.K. Malik, R. Kumar: Nucl. Instrum. Meth. B **156** (1999) 54
- [Dhu-1] P. Dhuri, A. Gupta, S.M. Chaudhari, D.M. Phase, D.K. Avasthi: Nucl. Instrum. Meth. B **156** (1999) 148
- [Dic-1] D.P.E. Dickson, F.J. Berry: Mössbauer Spectroscopy (Cambridge University Press, Cambridge, 1986)
- [Din-1] J.W. Dini: Electrodeposition: The Materials Science of Coatings and Substrates (Noyes Publications, Westwood, 1993)
- [Dou-1] S.X. Dou: Physica C **341-348** (2000) 2535
- [Dub-1] S.M. Dubiel: Hyperfine Interact. **189** (2009) 53
- [Duf-1] C. Dufour, A. Audouard, F. Beuneu, J. Dural, J.P. Girard, A. Hairie, M. Levalois, E. Paumier, M. Toulemonde: J. Phys. Condens. Mat. **5** (1993) 4573



- [Duf-2] C. Dufour, Z.G. Wang, M. Levalois, P. Marie, E. Paumier, F. Pawlak, M. Toulemonde: Nucl. Instrum. Meth. B **107** (1996) 218
- [Duf-3] C. Dufour, Z.G. Wang, E. Paumier, M. Toulemonde: B. Mater. Sci. **22** (1999) 671
- [Duf-4] C. Dufour, E. Paumier, M. Toulemonde: Nucl. Instrum. Meth. B **122** (1997) 445
- [Dun-1] A. Dunlop, H. Dammak, D. Lesueur: Nucl. Instrum. Meth. B **112** (1996) 23
- [Dun-2] A. Dunlop, D. Lesueur, J. Morillo, J. Dural, R. Spohr, J. Vetter: Nucl. Instrum. Meth. B **48** (1990) 419
- [Dun-3] A. Dunlop, D. Lesueur, G. Jaskierowicz, J Schildknecht: Nucl. Instrum. Meth. B **36** (1989) 412
- [Dun-4] A. Dunlop, D. Lesueur, J. Dural: Nucl. Instrum. Meth. B **42** (1989) 182
- [Dun-5] A. Dunlop, D. Lesueur, P. Legrand, H. Dammak: Nucl. Instrum. Meth. B **90** (1994) 330
- [Ega-1] T. Egami: Rep. Prog. Phys. **47** (1984) 1601
- [Erg-1] C. Erginsoy, G.H. Vineyard, A. Englert: Phys. Rev. **133** (1964) A595
- [Erg-2] C. Erginsoy, G.H. Vineyard, A. Shimizu: Phys. Rev. **139** (1965) A118
- [Fle-1] R.L. Fleischer, P.B. Price, R.M. Walker: J. Appl. Phys. **36** (1965) 3645
- [Fuj-1] S. Fujita, S. Godoy: Theory of High Temperature Superconductivity (Kluwer, Dordrecht, 2001)
- [Fur-1] S. Furuno, H. Otsu, K. Hojou, K. Izui: Nucl. Instrum. Meth. B **107** (1996) 223
- [Gap-1] A.A. Gapud, J.R. Liu, J.Z. Wu, W.N. Kang, B.W. Kang, S.H. Yung, W.K. Chu: Phys. Rev. B **56** (1997) 862
- [Gar-1] F. Garrido, A. Benyagoub, A. Chamberod, J.C. Dran, A. Dunlop, S. Klaumünzer, L. Thomé: Nucl. Instrum. Meth. B **115** (1996) 430
- [Ger-1] W. Gerhäuser, G. Ries, H.W. Neumüller, W. Schmidt, O. Eibl, G. Saemann-Ischenko, S. Klaumünzer: Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 879
- [Ghi-1] M. Ghidini, J.P. Nozières, D. Givord, M. Toulemonde, B. Gervais: : J. Phys. Condens. Mat. **8** (1996) 8191
- [Gib-1] J.B. Gibson, A.N. Goland, M. Milgram, G.H. Vineyard: Phys. Rev. **120** (1960) 1229
- [Giv-1] D. Givord, J.P. Nozières, M. Ghidini: J. Appl. Phys. **76** (1994) 6661

- [Gon-1] U. Gonser (Ed.): Mössbauer Spectroscopy (Springer, Berlin, 1975)
- [Gre-1] N.N. Greenwood, T.C. Gibb: Mössbauer Spectroscopy (Chapman and Hall, London, 1971)
- [Grin-1] M.W. Grinstaff, M.B. Salamon, K.S. Suslick: Phys. Rev. B **48** (1993) 269
- [Grit-1] G. Gritzner, K. Bernhard: Physica C **181** (1991) 201
- [Gun-1] A. Guinier: X-Ray Diffraction: In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies (Dover Publications, Mineola, 1994)
- [Gup-1] A. Gupta, D. Kumar: Nucl. Instrum. Meth. B **244** (2006) 202
- [Gup-2] A. Gupta, P. Dhuri: Mater. Sci. Eng. A **304-306** (2001) 394
- [Gup-3] A. Gupta: Vacuum **58** (2000) 16
- [Gup-4] A. Gupta, D.K. Avasthi: Phys. Rev. B **64** (2001) 155407
- [Gup-5] R. Gupta, A. Gupta, D.K. Avasthi, G. Principi, C. Tosello: Nucl. Instrum. Meth. B **156** (1999) 153
- [Heb-1] S. Hébert, V. Hardy, M. Hervieu, G. Villard, C. Simon, J. Provost: Nucl. Instrum. Meth. B **146** (1998)
- [Heb-2] 545S. Hébert, V. Hardy, G. Villard, C. Simon, J. Provost: Nucl. Instrum. Meth. B **146** (1998) 551
- [Hen-1] B. Hensel, B. Roas, S. Henke, R. Hopfengärtner, M. Lippert, J.P. Ströbel, M. Vildic, G. Saemann-Ischenko, S. Klaumünzer: Phys. Rev. B **42** (1990) 4135
- [Hen-2] B. Hensel: J. Nucl. Mater. **251** (1997) 218
- [Her-1] R.H. Herber: Chemical Mössbauer Spectroscopy (Plenum Press, New York, 1984)
- [Hes-1] J. Hesse, A. Rübartsch: J. Phys. E **7** (1974) 526
- [Hou-1] Ming-dong Hou, S. Klaumünzer, G. Schumacher: Phys. Rev. B **41** (1990) 1144
- [Hous-1] R.M. Housley, R.W. Grant, N.E. Paton: Geochim. Cosmochim. Ac. Suppl. **4** (1973) 2737
- [Hous-2] R.M. Housley, E.H. Cirlin, N.E. Paton, I.B. Goldberg: Geochim. Cosmochim. Ac. Suppl. **5** (1974) 2623
- [Ike-1] H. Ikeda, N. Kuroda, T. Kambara, K. Yoshikawa, R. Yoshizaki: Physica B **284-288** (2000) 871

- [Ike-2] H. Ikeda, N. Kuroda, T. Kambara, K. Yoshikawa, R. Yoshizaki: *Physica C* **341-348** (2000) 1371
- [Ike-3] H. Ikeda, N. Ishikawa, A. Iwase, , T. Kambara, K. Yoshikawa, R. Yoshizaki: *Physica C* **357-360** (2001) 494
- [Kac-1] M. Kac, M. Toulemonde, J. Jaworski, J. Juraszek, R. Kruk, S. Protsenko, V. Tokman, M. Marszalek: *Vacuum* **78** (2005) 661
- [Kac-2] M. Kac, J. Zukrowski, M. Toulemonde, R. Kruk, V. Tokman, A. Polit, Y. Zabala, A. Dobrowolska, O. Synashenko, M. Marszalek: *Nucl. Instrum. Meth. B* **267** (2009) 925
- [Kav-1] S. Kavita, V. Raghavendra Reddy, A. Gupta, D.K. Avasthi: *Nucl. Instrum. Meth. B* **244** (2006) 19
- [Kel-1] L.P. Keller, D.S. McKay: *Geochim. Cosmochim. Ac.* **61** (1997) 2331
- [Ker-1] J.F. Kerridge: Production of Superparamagnetic Fe<sup>0</sup> on the Lunar Surface, in Abstracts of LPSC XXV (Houston, US, 1994)
- [Kha-1] S. Khatua, R. Kumar, P.K. Mishra, V.C. Sahni, R. Pinto: *Nucl. Instrum. Meth. B* **156** (1999) 44
- [Kla-1] S. Klauminzer, G. Schumacher: *Phys. Rev. Lett* **51** (1983) 1987
- [Kla-2] S. Klauminzer, Ming-dong Hou, G. Schumacher: *Phys. Rev. Lett* **57** (1986) 850
- [Kle-1] Z. Klencsár, E. Kuzmann, A. Vértes: *J. Radioanal. Nucl. Ch.* **210** (1996) 105
- [Koh-1] I. Kohno, M. Kiuchi, E.S. Otabe, T. Matsushita, T. Nomura, T. Motohashi, M. Karppinen, H. Yamauchi, S. Okayasu: *Physica C* **445-448** (2006) 137
- [Kop-1] M. Kopcewicz, A. Dunlop: *Hyperfine Interact.* **136-137** (2001) 491
- [Kum-1] S. Kumar, R.S. Chauhan, S.A. Khan, W. Bolse, D.K. Avasthi: *Nucl. Instrum. Meth. B* **244** (2006) 194
- [Kum-2] S. Kumar, R.S. Chauhan, D.C. Agarwal, M. Kumar, A. Tripathi, W. Bolse, D.K. Avasthi: *Nucl. Instrum. Meth. B* **266** (2008) 1759
- [Kum-3] S. Kumar, R.S. Chauhan, R.P. Singh, D. Kabiraj, P.K. Sahoo, C. Rumbolz, S.K. Srivastava, W. Bolse, D.K. Avasthi: *Nucl. Instrum. Meth. B* **212** (2003) 242
- [Kuz-1] E. Kuzmann, M. El-Sharif, C.U. Chisholm, A. Vértes: *J. Radioanal. Nucl. Ch.* **190** (1995) 327
- [Kuz-2] E. Kuzmann, M. El-Sharif, C.U. Chisholm, G. Principi, C. Tosello, K. Havancsák, A. Vértes, K. Nomura, V.K. Garg, L. Takács: *Electrodeposited, Ion Beam*

Mixed and Ball Milled FeCrNi Alloys, in M. Miglierini, D. Petridis (Eds.): Mössbauer Spectroscopy in Materials Science (Kluwer, Dordrecht, 1999)

[Kuz-3] E. Kuzmann, M. El-Sharif, C.U. Chisholm, G. Principi, C. Tosello, A. Gupta, K. Havancsák, L. Takács, A. Vértes: *Hyperfine Interact.* **139-140** (2002) 193

[Kuz-4] E. Kuzmann, M. El-Sharif, C.U. Chisholm, A. Vértes: *J. Radioanal. Nucl. Ch.* **240** (1999) 789

[Kuz-5] E. Kuzmann, I. Czákó-Nagy, A. Vértes, C.U. Chisholm, A. Watson, M. El-Sharif, J. Kerti, G. Konczos: *Hyperfine Interact.* **45** (1989) 397

[Kuz-6] E. Kuzmann, A. Vértes, C.U. Chisholm, A. Watson, M. El-Sharif, A.M.H. Anderson: *Hyperfine Interact.* **54** (1990) 821

[Kuz-7] E. Kuzmann, A. Vértes, F. K. Chibirova, C.U. Chisholm, M. El-Sharif: *Nucl. Instrum. Meth. B* **76** (1993) 96

[Kuz-8] E. Kuzmann, I. Varga, A. Vértes, I. Czákó-Nagy, C.U. Chisholm: *Hyperfine Interact.* **69** (1991) 459

[Kuz-9] E. Kuzmann, K. Nomura, M. El-Sharif, C.U. Chisholm, G. Principi, C. Tosello, R. Gupta, K. Havancsák, A. Vértes: *Hyperfine Interact.* **112** (1998) 175

[Kuz-10] E. Kuzmann, K. Havancsák, C. Tosello, G. Principi, G. Dóra, C. Daróczy, A. Vértes: *Radiat. Eff. Defect. S.* **147** (1999) 255

[Kuz-11] E. Kuzmann, S. Stichleutner, O. Doyle, C.U. Chisholm, M. El-Sharif, Z. Homonnay, A. Vértes: *AIP Conf. Proc.* **765** (2005) 99

[Kuz-12] E. Kuzmann, M. Mair, G. Gritzner: *Physica C* **312** (1999) 45

[Kuz-13] E. Kuzmann, M. Mair, Z. Klencsár, Z. Homonnay, A. Vértes, G. Gritzner: *J. Radioanal. Nucl. Ch.* **246** (2000) 107

[Kuz-14] E. Kuzmann, W.T. König, M. Mair, Z. Homonnay, Z. Klencsár, G. Juhász, G. Gritzner: *Supercond. Sci. Tech.* **14** (2001) 379

[Kuz-15] E. Kuzmann, M. Mair, Z. Klencsár, A. Vértes, Z. Homonnay, G. Gritzner: *Physica C* **319** (1999) 12

[Kuz-16] E. Kuzmann, S. Nagy, A. Vértes: *Pure. Appl. Chem.* **75** (2003) 801

[Kuz-17] E. Kuzmann, I.N. Spirov: *J. Nucl. Mater.* **137** (1985) 22

[Kuz-18] E. Kuzmann, I.N. Spirov: *Hyperfine Interact.* **29** (1986) 1175

[Kuz-19] E. Kuzmann, I.N. Spirov: *Mater. Sci. Forum* **97-99** (1992) 665

- [Leg-1] R. Leguay, A. Dunlop, F. Dunstetter, N. Lorenzelli, A. Braslau, F. Bridou, J. Corno, B. Pardo, J. Chevallier, C. Colliex, A. Menelle, J.L. Rouvière, L. Thomé: Nucl. Instrum. Meth. B **122** (1997) 481
- [Leg-2] R. Leguay, A. Dunlop, F. Dunstetter, N. Lorenzelli, A. Braslau, F. Bridou, J. Corno, B. Pardo, J. Chevallier, C. Colliex, A. Menelle, J.L. Rouvière: Nucl. Instrum. Meth. B **106** (1995) 28
- [Lie-1] K.P. Lieb, K. Zhang, V. Milinovic, P.K. Sahoo, S. Klaumünzer: Nucl. Instrum. Meth. B **245** (2006) 121
- [Lin-1] J. Lindhard, M. Scharff, H.E. Schiott: Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. **33** (1963) 14
- [Lon-1] G.J. Long, D. Hautot, Q.A. Pankhurst, D. Vandormael, F. Grandjean, J.P. Gaspard, V. Briois, T. Hyeon, K.S. Suslick: Phys. Rev. B **57** (1998) 10716
- [Lyn-1] J.W. Lynn (Ed.): High Temperature Superconductivity (Springer, New York, 1990)
- [Marh-1] M.K. Marhas, K. Balakrishnan, P. Saravanan, V. Ganesan, R. Srinivasan, D. Kanjilal, G.K. Mehta, M. Vedwyas, S.B. Ogale, S.P. Pai, M.S. Ramachandra Rao, R. Pinto, G. Mohan Rao, S. Senthilnathan, S. Mohan: Nucl. Instrum. Meth. B **156** (1999) 21
- [Mark-1] N.A. Marks: Phys. Rev. B **56** (1997) 2441
- [Mark-2] N.A. Marks, D.R. McKenzie, B.A. Pailthorpe, M. Bernasconi, M. Parrinello: Phys. Rev. B **54** (1996) 9703
- [May-1] L. May (Ed.): An Introduction to Mössbauer Spectroscopy (Plenum Press, New York, 1971)
- [Mef-1] A. Meftah, F. Brisard, J.M. Costantini, M. Hage-Ali, J.P. Stoquert, F. Studer, M. Toulemonde: Phys. Rev. B **48** (1993) 920
- [Mef-2] A. Meftah, F. Brisard, J.M. Costantini, E. Dooryhee, M. Hage-Ali, M. Hervieu, J.P. Stoquert, F. Studer, M. Toulemonde: Phys. Rev. B **49** (1994) 12457
- [Mef-3] A. Meftah, J.M. Costantini, M. Djebara, N. Khalfaoui, J.P. Stoquert, F. Studer, M. Toulemonde: Nucl. Instrum. Meth. B **122** (1997) 470
- [Mef-4] A. Meftah, M. Djebara, N. Khalfaoui, M. Toulemonde: Nucl. Instrum. Meth. B **146** (1998) 431

- [Mil-1] V. Milinovic, K.P. Lieb, P.K. Sahoo, P. Schaaf, K. Zhang, S. Klaumünzer, M. Weisheit: *Appl. Surf. Sci* **252** (2006) 5339
- [Moo-1] S. Mookerjee, M. Beuve, S.A. Khan, M. Toulemonde, A. Roy: *Phys. Rev. B* **78** (2008) 045435
- [Mos-1] R.L. Mössbauer: *Z. Phys. A* **151** (1958) 124
- [Nag-1] S. Nagy, E. Kuzmann, A. Vértés, G. Szabó, G. Konczos: *Nucl. Instrum. Meth. B* **34** (1988) 217
- [Nol-1] F.V. Nolfi (Ed.): *Phase Transformations During Irradiation* (Applied Science Publishers, New York, 1983)
- [Oga-1] Y.T. Oganessian, G.G. Gulbekyan, B.N. Gikal, I.V. Kalagin, V.B. Kutner, S.L. Bogomolov, I.V. Kolesov, V.V. Bekhterev, A.I. Ivanenko, O.N. Borisov, I.A. Ivanenko: Status Report of the U400 Cyclotron at the FLNR JINR, in *Proceedings of APAC2004* (Gyeongju, Korea, 2004)
- [Ogi-1] K. Ogikubo, T. Terai, K. Yamaguchi, M. Yamawaki: *Physica C* **341-348** (2000) 1469
- [Ogi-2] K. Ogikubo, T. Terai, K. Yamaguchi, M. Yamawaki, S. Okayashu, K. Hojou: *Physica C* **341-348** (2000) 1149
- [Ogi-3] K. Ogikubo, M. Nakano, T. Terai, K. Yamaguchi, M. Yamawaki: *Physica C* **357-360** (2001) 280
- [Per-1] A. Perin, R. Gupta, G. Principi, C. Tosello, L.M. Gratton, E. Kuzmann, Z. Klencsár: *Surf. Coat. Tech.* **103-104** (1998) 93
- [Pri-1] G. Principi, R. Gupta, E. Jannitti, C. Tosello, L.M. Gratton, E. Kuzmann, I. Varga: *Suppl. Nuovo Cimento* **50** (1996) 707
- [Pro-1] J. Provost, V. Hardy, C. Simon, M. Hervieu, D. Groult, S. Hébert: *Int. J. Inorg. Mater.* **2** (2000) 635
- [Rum-1] C. Rumbolz, W. Bolse, S. Kumar, R.S. Chauhan, D. Kabiraj, D.K. Avasthi: *Nucl. Instrum. Meth. B* **245** (2006) 145
- [Ruy-1] A. Ruyter, B. Pignon, D. Plessis, P. Topart, J. Plain, C. Simon, A. Pautrat, A. Maignan, L. Ammor: *J. Phys. Chem. Solids* **67** (2006) 468
- [Sak-1] I. Sakamoto, S. Purwanto, M. Koike, S. Honda, N. Hayashi, Y. Miyamoto, H. Wakabayashi, T. Toriyama, K. Nomura: *Structural and Magnetic Properties of Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

Films Prepared by Helicon Plasma Sputtering, in Abstracts of ICAME2009 (Vienna, Austria, 2009)

[Sax-1] A.K. Saxena: High-Temperature Superconductors (Springer, Berlin, 2009)

[Scha-1] G. Schatz, A. Weidinger, J.A. Gardner: Nuclear Condensed Matter Physics: Nuclear Methods and Applications (Wiley, Chichester, 1996)

[Schil-1] W. Schilling, H. Ullmaier: Physics of Radiation Damage in Metals, in R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer (Eds.): Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment, Vol. 10B, Nuclear Materials, Part 2 (Wiley-VCH, Weinheim, 1994)

[Schiw-1] G. Schiwietz, G. Xiao, P.L. Grande, E. Luderer, R. Pazirandeh, U. Stettner: Europhys. Lett. **47** (1999) 384

[Schiw-2] G. Schiwietz, E. Luderer, G. Xiao, P.L. Grande: Nucl. Instrum. Meth. B **175-177** (2001) 1

[Schiw-3] G. Schiwietz, G. Xiao, P.L. Grande, E. Luderer, R. Pazirandeh, U. Stettner: Nucl. Instrum. Meth. B **146** (1998) 131

[Schiw-4] G. Schiwietz, M. Roth, K. Czerski, F. Staufenbiel, M. Rösler, P.L. Grande: Nucl. Instrum. Meth. B **209** (2003) 26

[Schiw-5] G. Schiwietz, K. Czerski, M. Roth, F. Staufenbiel, E. Luderer, P.L. Grande: Nucl. Instrum. Meth. B **193** (2002) 705

[Schiw-6] G. Schiwietz, E. Luderer, P.L. Grande: Appl. Surf. Sci. **182** (2001) 286

[Schiw-7] G. Schiwietz, G. Xiao, E. Luderer, P.L. Grande: Nucl. Instrum. Meth. B **164-165** (2000) 353

[Schiw-8] G. Schiwietz, K. Czerski, M. Roth, F. Staufenbiel, P.L. Grande: Nucl. Instrum. Meth. B **226** (2004) 683

[Sei-1] F. Seitz, J.S. Koehler: Displacement of Atoms during Irradiation, in F. Seitz, D. Turnbull (Eds.): Solid State Physics: Advances in Research and Applications, Vol. 2 (Academic Press, New York, 1956)

[Sen-1] P. Sen, S.K. Bandyopadhyay, P.M.G. Nambissan, R. Ganguly, P. Barat, P. Mukherjee: Physica C **407** (2004) 55

[Sen-2] P. Sen, S.K. Bandyopadhyay, P.M.G. Nambissan, P. Barat, P. Mukherjee: Solid State Sci. **4** (2002) 783

- [Sha-1] M. El-Sharif, A. Watson, C.U. Chisholm: Trans. IMF **66** (1988) 34
- [Sha-2] M. El-Sharif, C.U. Chisholm, E. Kuzmann, L. Sziráki, S. Stichleutner, Z. Homonnay, K. Süvegh, A. Vértes: Hyperfine Interact. **192** (2009) 1
- [Shea-1] T.P. Sheahan: Introduction to High-Temperature Superconductivity (Plenum Press, New York, 1994)
- [Shen-1] G. Shen, M.L. Rivers, S.R. Sutton, N. Sata, V.B. Prakapenka, J. Oxley, K.S. Suslick: Phys. Earth Planet. In. **143-144** (2004) 481
- [Sheno-1] G.K. Shenoy, F.E. Wagner (Eds.): Mössbauer Isomer Shifts (North-Holland Publishing, Amsterdam, 1978)
- [Sim-1] C. Simon, J. Provost, D. Groult, V. Hardy, A. Wahl, C. Goupil, A. Ruyter: Nucl. Instrum. Meth. B **107** (1996) 384
- [Sol-1] J. Sólyom: A Modern Szilárdtestfizika Alapjai II: Elektronok a Szilárd Testekben (ELTE Eötvös Kiadó, Budapest, 2003)
- [Som-1] T. Som, B. Satpati, P.V. Satyam, D. Kabiraj, P. Ayyub, S. Ghosh, A. Gupta, B.N. Dev, D.K. Avasthi: Nucl. Instrum. Meth. B **212** (2003) 206
- [Sri-1] S.K. Srivastava, D.K. Avasthi, W. Assmann, Z.G. Wang, H. Kucal, E. Jacquet, H.D. Carstanjen, M. Toulemonde: Phys. Rev. B **71** (2005) 193405
- [Ste-1] J.G. Stevens, G.K. Shenoy: Mössbauer Spectroscopy and Its Chemical Applications (American Chemical Society, Washington, 1981)
- [Stu-1] F. Studer, M. Hervieu, J.M. Costantini, M. Toulemonde: Nucl. Instrum. Meth. B **122** (1997) 449
- [Sus-1] K.S. Suslick, S.-B. Choe, A.A. Cichowlas, M.W. Grinstaff: Nature **353** (1991) 414
- [Sze-1] G. Szenes: Mater. Sci. Forum **97-99** (1992) 647
- [Sze-2] G. Szenes: Radiat. Meas. **25** (1995) 39
- [Sze-3] G. Szenes: Phys. Rev. B **51** (1995) 8026
- [Sze-4] G. Szenes: Phys. Rev. B **52** (1995) 6154
- [Sze-5] G. Szenes: Nucl. Instrum. Meth. B **107** (1996) 150
- [Sze-6] G. Szenes: Nucl. Instrum. Meth. B **116** (1996) 141
- [Sze-7] G. Szenes: Nucl. Instrum. Meth. B **122** (1997) 530



- [Sze-8] G. Szenes, F. Pászti, Á. Péter, A.I. Popov: Nucl. Instrum. Meth. B **166-167** (2000) 949
- [Sze-9] G. Szenes, F. Pászti, Á. Péter, D. Fink: Nucl. Instrum. Meth. B **191** (2002) 186
- [Sze-10] G. Szenes, Z.E. Horváth, B. Pécz, F. Pászti, L. Tóth: Phys. Rev. B **65** (2002) 045206
- [Sze-11] G. Szenes: Phys. Rev. B **54** (1996) 12458
- [Sze-12] G. Szenes: Nucl. Instrum. Meth. B **155** (1999) 301
- [Sze-13] G. Szenes, K. Havancsák, V. Skuratov, P. Hanák, L. Zsoldos, T. Ungár: Nucl. Instrum. Meth. B **166-167** (2000) 933
- [Sze-14] G. Szenes: Nucl. Instrum. Meth. B **146** (1998) 420
- [Sze-15] G. Szenes: Phys. Rev. B **60** (1999) 3140
- [Sze-16] G. Szenes: Phys. Rev. B **61** (2000) 14267
- [Szi-1] L. Sziráki, E. Kuzmann, M. El-Sharif, C.U. Chisholm, G. Principi, C. Tosello, A. Vértes: Electrochem. Commun. **2** (2000) 619
- [Tara-1] J.M. Tarascon, W.R. McKinnon, P. Barboux, D.M. Hwang, B.G. Bagley, L.H. Greene, G.W. Hull, Y. LePage, N. Stoffel, M. Giroud: Phys. Rev. B **38** (1988) 8885
- [Tart-1] P. Tartaj, T. González-Carreno, O. Bomati-Miguel, C.J. Serna, P. Bonville: Phys. Rev. B **69** (2004) 094401
- [Ter-1] T. Terai, T. Kobayashi, Y. Ito, K. Kishio, J. Shimoyama: Physica C **282-287** (1997) 2285
- [Ter-2] T. Terai, K. Kusagaya, N. Chikumoto, K. Kishio: Physica C **235-240** (1994) 2973
- [Tod-1] A.D.W. Todd, R.A. Dunlap, J.R. Dahn: J. Alloy. Compd. **443** (2007) 114
- [Tou-1] M. Toulemonde, C. Dufour, E. Paumier: Phys. Rev. B **46** (1992) 14362
- [Tou-2] M. Toulemonde, E. Paumier, C. Dufour: Radiat. Eff. Defect. S. **126** (1993) 201
- [Tou-3] M. Toulemonde, J.M. Costantini, C. Dufour, A. Meftah, E. Paumier, F. Studer: Nucl. Instrum. Meth. B **116** (1996) 37
- [Tou-4] M. Toulemonde, C. Dufour, A. Meftah, E. Paumier: Nucl. Instrum. Meth. B **166-167** (2000) 903
- [Tou-5] M. Toulemonde: Appl. Radiat. Isotopes **46** (1995) 375
- [Tou-6] M. Toulemonde, G. Fuchs, N. Nguyen, F. Studer, D. Groult: Phys. Rev. B **35** (1987) 6560

- [Tri-1] H. Trinkaus: J. Nucl. Mater. **246** (1997) 244
- [Tri-2] H. Trinkaus: J. Nucl. Mater. **223** (1995) 196
- [Tri-3] H. Trinkaus: Nucl. Instrum. Meth. B **146** (1998) 204
- [Tri-4] H. Trinkaus: Mater. Sci. Forum **248-249** (1997) 3
- [Tru-1] G. Trumpy, E. Both, C. Djéga-Mariadassou, P. Lecocq: Phys. Rev. B **2** (1970) 3477
- [Ume-1] A. Umezawa, G.W. Crabtree, J.Z. Liu, H.W. Weber, W.K. Kwok, L.H. Nunez, T.J. Moran, C.H. Sowers, H. Claus: Phys. Rev. B **36** (1987) 7151
- [Ver-1] A. Vértes, A. Watson, C.U. Chisholm, I. Czákó-Nagy, E. Kuzmann, M. El-Sharif: Electrochim. Acta **32** (1987) 1761
- [Ver-2] A. Vértes, L. Korecz, K. Burger: Mössbauer Spectroscopy (Akadémiai Kiadó, Budapest, 1979)
- [Ver-3] A. Vértes, D.L. Nagy (Eds.): Mössbauer Spectroscopy of Frozen Solutions (Akadémiai Kiadó, Budapest, 1990)
- [Ver-4] A. Vértes, Z. Homonnay (Eds.): Mössbauer Spectroscopy of Sophisticated Oxides (Akadémiai Kiadó, Budapest, 1997)
- [Ver-5] A. Vértes, S. Nagy, Z. Klencsár (Eds.): Handbook of Nuclear Chemistry (Kluwer, Dordrecht, 2003)
- [Vin-1] I. Vincze, A. Campbell: J. Phys. F **3** (1973) 647
- [Vin-2] I. Vincze, A.T. Aldred: Phys. Rev. B **9** (1974) 3845
- [Wan-1] Z.G. Wang, C. Dufour, E. Paumier, M. Toulemonde: J. Phys. Condens. Mat. **6** (1994) 6733
- [Wan-2] Z.G. Wang, C. Dufour, B. Cabeau, J. Dural, G. Fuchs, E. Paumier, F. Pawlak, M. Toulemonde: Nucl. Instrum. Meth. B **107** (1996) 175
- [Wan-3] Z.G. Wang, C. Dufour, S. Euphrasie, M. Toulemonde: Nucl. Instrum. Meth. B **209** (2003) 194
- [Wan-4] Z.G. Wang, C. Dufour, M.D. Hou, G.M. Jin, Y.F. Jin, E. Paumier, M. Toulemonde: Nucl. Instrum. Meth. B **135** (1998) 265
- [Wan-5] Z.G. Wang, C. Dufour, E. Paumier, M. Toulemonde: Nucl. Instrum. Meth. B **115** (1996) 577

- [Was-1] G.S. Was: Fundamentals of Radiation Materials Science: Metals and Alloys (Springer, Berlin, 2007)
- [Wat-1] A. Watson, C.U. Chisholm, M. El-Sharif: Trans. IMF **64** (1986) 149
- [Wat-2] A. Watson, E. Kuzmann, M. El-Sharif, A. Vértés, C.U. Chisholm, I. Czakó-Nagy: Trans. IMF **66** (1988) 84
- [Wu-1] J.Z. Wu, N. Yu, W.K. Chu: Phys. Rev. B **48** (1993) 9929
- [Zha-1] K. Zhang, K.P. Lieb, V. Milinovic, M. Uhrmacher, S. Klaumünzer: Nucl. Instrum. Meth. B **249** (2006) 167
- [Zhu-1] Y. Zhu, Z.X. Cai, R.C. Budhani, M. Suenaga, D.O. Welch: Phys. Rev. B **48** (1993) 6436
- [Zie-1] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark: The Stopping and Range of Ions in Solids (Pergamon Press, New York, 1985)

## Az értekezés alapjául szolgáló saját közlemények

1. E. Kuzmann, G. Principi, C. Tosello, K. Havancsák, S. Stichleutner, I. Geröcs, Z. Homonnay, A. Vértes: Mössbauer study of metastable phase formation in vacuum deposited FeNiCr multilayers due to swift heavy ion irradiation, Nucl. Instrum. Meth. B: **183** (2001) 425
2. E. Kuzmann, S. Stichleutner, M. El-Sharif, C.U. Chisholm, L. Sziráki, A. Vértes: Mössbauer investigation of electrodeposited Sn-Zn, Sn-Cr, Sn-Cr-Zn and Fe-Ni-Cr coatings, Hyperfine Interact. **141-142** (2002) 425
3. E. Kuzmann, S. Stichleutner, M. El-Sharif, C.U. Chisholm, G. Principi, C. Tosello, K. Havancsák, I. Geröcs, A. Vértes: Mössbauer studies of radiation effects in swift heavy ion irradiated Fe-Ni-Cr multilayers and electrodeposited alloys, Hyperfine Interact. C **5** (2002) 591
4. S. Stichleutner, E. Kuzmann, Z. Homonnay, Z. Klencsár, A. Vértes, K. Havancsák, W.T. König, O. Heiml, G. Gritzner: Mössbauer study of (Bi,Pb)-2223 superconductors irradiated with 86Kr ions, J. Radioanal. Nucl. Ch. **261** (2004) 133
5. E. Kuzmann, S. Stichleutner, O. Doyle, C.U. Chisholm, M. El-Sharif, Z. Homonnay, A. Vértes: Mössbauer and X-ray diffraction investigations of Sn-containing binary and ternary electrodeposited alloys from a gluconate bath, AIP Conf. Proc. **765** (2005) 99
6. C.U. Chisholm, E. Kuzmann, O. Doyle, M. El-Sharif, S. Stichleutner, Z. Homonnay, K. Sólymos, A. Vértes: Mössbauer and XRD investigation of electrodeposited Fe, Co and Fe-Co alloys using a gluconate plating process, J. Radioanal. Nucl. Ch. **266** (2005) 533
7. E. Kuzmann, S. Stichleutner, K. Havancsák, M. El-Sharif, C.U. Chisholm, O. Doyle, V. Skuratov, K. Kellner, G. Dóra, Z. Homonnay, A. Vértes: Amorphous iron phase formation in swift heavy ion irradiated electrodeposited iron thin films, Radiat. Phys. Chem. **75** (2006) 741
8. L. Sziráki, E. Kuzmann, C.U. Chisholm, M. El-Sharif, L. Bóbits, S. Stichleutner: Characterization of the passive films on electrodeposited Fe-Ni-Cr alloys in borate solution at pH 8.4, Cent. Eur. J. Chem. **5** (2007) 931

9. C.U. Chisholm, E. Kuzmann, M. El-Sharif, O. Doyle, S. Stichleutner, K. Solymos, Z. Homonnay, A. Vértés: Preparation and characterisation of electrodeposited amorphous Sn-Co-Fe ternary alloys, *Appl. Surf. Sci.* **253** (2007) 4348
10. A. Paszternák, S. Stichleutner, I. Felhősi, Z. Keresztes, F. Nagy, E. Kuzmann, A. Vértés, Z. Homonnay, G. Pető, E. Kálmán: Surface modification of passive iron by alkyl-phosphonic acid layers, *Electrochim. Acta* **53** (2007) 337
11. E. Kuzmann, S. Stichleutner, Z. Homonnay, A. Vértés, A. Paszternák, F. Nagy, I. Felhősi, G. Pető, J. Telegdi, E. Kálmán: Amorphous iron formation due to low energy heavy ion implantation in evaporated  $^{57}\text{Fe}$  thin films, *J. Radioanal. Nucl. Ch.* **277** (2007) 699
12. M. El-Sharif, C.U. Chisholm, E. Kuzmann, L. Sziráki, S. Stichleutner, Z. Homonnay, K. Süvegh, A. Vértés: The structure and composition of novel electrodeposited Sn-Fe and Sn-Co-Fe alloys from a flow circulation cell system, *Hyperfine Interact.* **192** (2009) 1
13. C.U. Chisholm, M. El-Sharif, E. Kuzmann, S. Stichleutner, Z. Homonnay, A. Vértés: Electrodeposition of Sn-Fe alloys using gluconate electrolytes and X-ray diffractometry and Mössbauer studies of the deposits, *Mater. Chem. Phys.* **120** (2010) 558
14. S. Stichleutner, E. Kuzmann, K. Havancsák, Z. Homonnay, A. Vértés, O. Doyle, M. El-Sharif, C.U. Chisholm: Mössbauer studies of the effect of swift heavy ion irradiation on electrodeposited Sn-Co-Fe coatings, *J. Phys. Conf. Ser.* **217** (2010) 012100

## Egyéb saját közlemények

1. Z. Homonnay, E. Kuzmann, S. Stichleutner, É. Makó, K. Varga, Z. Németh, A. Szabó, P. Tilky, J. Schunk, G. Patek, Gőzfejlesztő hőátadó csövek állapotának tematikus vizsgálata, *Magy. Kem. Foly.* **108** (2002) 449
2. Z. Homonnay, E. Kuzmann, S. Stichleutner, É. Makó, K. Varga, Z. Németh, A. Szabó, K. Radó, P. Tilky, J. Schunk, G. Patek, Gőzfejlesztő hőátadó csövek korróziós állapotfelmérése, *Korr. Figy.* **43** (2003) 77
3. K. Varga, Z. Németh, A. Szabó, K. Radó, D. Oravetz, É. Makó, Z. Homonnay, E. Kuzmann, S. Stichleutner, P. Tilky, J. Schunk, G. Patek, Comprehensive investigation of the corrosion state of the heat exchanger tubes of steam generators, in D. Féron and J.-M. Olive (Eds.): *Corrosion issues in light water reactors: Stress corrosion cracking* (Woodhead Publishing, Cambridge, 2007)
4. K. Nomura, E. Kuzmann, C.A. Barrero, S. Stichleutner, Z. Homonnay:  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer study of sol-gel synthesized  $\text{FexSbySn}1-x-y\text{O}2-\delta$  powders, *Hyperfine Interact.* **184** (2008) 57
5. F. Somodi, I. Borbáth, J.L. Margitfalvi, S. Stichleutner, K. Lázár: Study of  $\text{Au/SnOx-Al}_2\text{O}_3$  catalysts used in CO oxidation by in situ Mössbauer spectroscopy, *Hyperfine Interact.* **192** (2009) 13

## Összefoglalás

Kutatásaink során a nagyenergiájú nehézion besugárzás (246 MeV Kr, 710 MeV Bi,  $10^{11}$ – $10^{14}$  ion $\times$ cm $^{-2}$ ) hatását vizsgáltuk, elsősorban a Mössbauer-spektroszkópia segítségével, párologtatással és elektrokémiai úton előállított vékonyrétegekben, valamint magashőmérsékleti szupravezetőkben.

A besugárzott, párologtatott 50%Fe-25%Ni-25%Cr összetételű multirétegekben nagymértékben rendezetlen metastabilis ferromágneses és paramágneses Fe-Ni-Cr ötvözetfázisok lépnek fel, és a fázisok relatív mennyisége nő a besugárzási dózis növelésével. A metastabilis fázisok izotermikus hőkezelés alkalmazásával az egyensúlyi Fe-Ni-Cr ternér ötvözeté alakulnak át. A besugárzott, elektrokémiai úton előállított 8%Fe-3%Ni-89%Cr összetételű paramágneses amorf bevonatokban egy újabb, nagymértékben rendezetlen, amorf paramágneses fázis lép fel. A besugárzás hatására az amorf állapot kémiai rövidtávú rendezettsége megváltozik. A fellépő paramágneses fázis relatív mennyisége nő a besugárzási dózis növelésével. A besugárzott Bi-2223 típusú magashőmérsékleti szupravezetők  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer-spektrumaiban a kétféle oxigénkoordinációban lévő Cu-helyeknek megfelelő alspektrumok területaránya megváltozik, a síknégyzetes oxigénkoordinációjú helyek száma megnő az ötös, piramisos oxigénkoordinációjú helyek számának a rovására.

Az alkalmazott besugárzásokra kiszámolt fékező erők azt mutatták, hogy esetünkben a nagyenergiájú nehézion besugárzás hatására tapasztalt változások mindenkor döntően a termikus spike mechanizmus révén jönnek létre.

## Summary

The effect of the swift heavy ion irradiation (246 MeV Kr, 710 MeV Bi,  $10^{11}$ – $10^{14}$  ion $\times$ cm $^{-2}$ ) was studied mainly by Mössbauer spectroscopy in vapor deposited and electrochemically deposited thin films, as well as in high temperature superconductors.

In the irradiated vapor deposited multilayers of composition 50%Fe-25%Ni-25%Cr highly disordered ferromagnetic and paramagnetic non-equilibrium Fe-Ni-Cr ternary alloy phases arise. The relative amount of both the disordered ferromagnetic and the disordered paramagnetic phases increases with the dose of the irradiation. The metastable phases transform into the equilibrium phase of the Fe-Ni-Cr ternary alloy upon isothermal heat treatment. In the irradiated electrochemically deposited amorphous ferromagnetic 8%Fe-3%Ni-89%Cr alloy coatings a novel highly disordered amorphous paramagnetic phase arises. The irradiation induces changes in the chemical short range order of the amorphous state. The relative amount of the novel disordered paramagnetic phase increases with the dose of the irradiation. The relative areas of subspectra belonging to Cu sites with two different oxygen coordination numbers change in the  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectra of the irradiated Bi-2223 type high temperature superconductors. The number of sites with square-planar oxygen coordination increases at the expense of the number of sites with fivefold pyramidal oxygen coordination.

The calculated stopping powers for the applied irradiations showed that the observed changes due to the swift heavy ion irradiation are connected dominantly with the thermal spike mechanism in all of our cases.